

VISIT...

LANZAROTE  
*Caliente*.COM

Ф. И. БЕЛАН

# ВОДОПОДГОТОВКА

РАСЧЕТЫ  
ПРИМЕРЫ  
ЗАДАЧИ



МОСКВА «ЭНЕРГИЯ» 1980

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Глава седьмая. Образование отложений в паровых котлах . . . . .                       | 168 |
| 7-1. Образование отложений на поверхностях паровых котлов и теплообменников . . . . . | 168 |
| 7-2. Фосфатирование котловой воды . . . . .                                           | 180 |
| 7-3. Щелочение котловой воды . . . . .                                                | 191 |
| Глава восьмая. Водный режим паровых котлов . . . . .                                  | 198 |
| 8-1. Качество питательной воды. Пароводяной баланс . . . . .                          | 198 |
| 8-2. Продувка паровых котлов . . . . .                                                | 204 |
| 8-3. Ступенчатое испарение . . . . .                                                  | 218 |
| 8-4. Качество пара . . . . .                                                          | 228 |
| 8-5. Неустойчившиеся режимы барабанных котлов по котловой воде . . . . .              | 232 |
| 8-6. Коррозия оборудования . . . . .                                                  | 239 |
| Приложение . . . . .                                                                  | 252 |
| Список литературы . . . . .                                                           | 253 |

**Федор Иванович Белан**

**ВОДОПОДГОТОВКА (расчеты, примеры, задачи)**

Редактор А. П. Пильщиков

Редактор издательства С. К. Брешин

Переплет художника Е. Н. Волкова

Технический редактор Н. М. Пушкарева

Корректор З. Б. Драновская

ИБ № 1999

Сдано в набор 25.06.79

Подписано в печать 17.03.80

Т-07102

Формат 84×108/32

Бумага типографская № 2

Гарн. шрифт. интер.

Печать высокая

Усл. печ. л. 13,44

Уч.-изд. л. 14,44

Тираж 20000 экз.

Заказ 200

Цена 85 к.

Издательство «Энергия», 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

Московская типография № 10 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли, 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

ББК 31.37  
Б 43  
УДК 621.182.1

Белан Ф. И.

Б 43 Водоподготовка: (расчеты, примеры, задачи). —  
М.: Энергия, 1980 — 256 с., ил. —

В пер.: 85 к.

В книге излагаются теоретические основы физико-химических процессов обработки воды и конденсата, водного режима паровых котлов и оборотных систем водоснабжения. По каждому параграфу даются задачи и приводятся подробные расчеты типовых задач с обсуждением или оценкой результатов расчета. Материал книги учитывает практику эксплуатации и специфику работы электростанций и промышленных котельных.

Книга рассчитана на технический персонал электростанций и промышленных котельных и учащихся техникумов теплотехнических специальностей разных отраслей промышленности.

Б 30303-019  
051(01)-80 38-80. 2303030000

ББК 31.37  
6П2.22

© Издательство «Энергия», 1980 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая читателю книга посвящена вопросам обработки воды и водно-химическим режимам тепловых электростанций и промышленных энергетических установок.

Характер примеров и задач, приведенных в книге, их формулировка и решения рассчитаны на эксплуатационный персонал электростанций и промышленных энергоустановок, а также на учащихся техникумов теплотехнической специальности. В каждом разделе примерам и задачам предшествуют основные теоретические положения и расчетные формулы.

При составлении книги автор основное внимание уделил тому, чтобы содержание примеров и задач в наибольшей мере отвечало практике эксплуатации теплосилового оборудования и соответствовало программе курса «Водоподготовка».

Автор выражает благодарность рецензенту, доктору техн. наук Кострикину Ю. М. за ценные замечания и редактору канд. техн. наук Пильщикovu А. П. за труд по редактированию рукописи.

Все замечания и предложения по данной книге просьба направлять по адресу: 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10, изд-во «Энергия».

*Автор*

## Глава первая

### РАСЧЕТ АКТИВНОСТИ (КОНЦЕНТРАЦИИ) ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

#### 1-1. АКТИВНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ

Под активной концентрацией того или иного иона  $i$  понимают действующую (эффективную) концентрацию  $a_i$ , г-ион/л, которая пропорциональна количеству вещества (иона)  $C_i$ , находящегося в растворе:

$$a_i = f_i C_i. \quad (1-1)$$

Коэффициент активности  $f_i$  зависит не только от  $C_i$ , но и от концентрации других ионов, присутствующих в растворе. Суммарное влияние на  $f_i$  всех ионов характеризуется ионной силой раствора  $\mu$ , определяемой по формуле

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2), \quad (1-2)$$

где  $Z$  — валентность иона.

Для разбавленных растворов электролитов разных типов значение  $\mu$  можно определить, пользуясь следующими данными [24]:

|          |                  |                                   |                   |                                 |
|----------|------------------|-----------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| Вещество | NaCl             | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | ZnSO <sub>4</sub> | AlCl <sub>3</sub>               |
|          | KNO <sub>3</sub> | BaCl <sub>2</sub>                 | MgCO <sub>3</sub> | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
|          |                  | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                   |                                 |
| $\mu$    | $C_M$            | $\frac{3}{2} C_M$                 | $4 C_M$           | $6 C_M$                         |

Здесь  $C_M$  — молярная концентрация.

Зная ионную силу раствора  $\mu$ , можно найти коэффициент активности по формуле

$$\lg f_i = - \frac{AZ_i^2 V_{\mu}^{-}}{1 + V_{\mu}^{-}}, \quad (1-3)$$

где  $A$  имеет следующие значения [23]:

|                     |       |      |       |       |       |       |
|---------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 273   | 288  | 298   | 303   | 313   | 323   |
| $A$                 | 0,488 | 0,50 | 0,509 | 0,514 | 0,524 | 0,535 |

Для разбавленных растворов, для которых  $\mu \leq 0,01$ , можно пользоваться более простым выражением

$$\lg f_i = -0,5Z_i^2 \sqrt{\mu}. \quad (1-3a)$$

В табл. 1-1 [24] приведены приближенные значения  $f_i$  для разных  $\mu$ .

Таблица 1-1

Приближенные значения  $f_i$  для разных  $\mu$

| Заряд<br>иона | Ионная сила раствора $\mu$ , г-ион/лг |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |      |       |      |      |
|---------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|-------|------|------|
|               | 1·10 <sup>-4</sup>                    | 2·10 <sup>-4</sup> | 5·10 <sup>-4</sup> | 1·10 <sup>-3</sup> | 2·10 <sup>-3</sup> | 5·10 <sup>-3</sup> | 1·10 <sup>-2</sup> | 2·10 <sup>-2</sup> | 5·10 <sup>-2</sup> | 0,1  | 0,2   | 0,3  | 0,5  |
| 1             | 0,99                                  | 0,98               | 0,97               | 0,96               | 0,95               | 0,92               | 0,89               | 0,87               | 0,81               | 0,78 | 0,7   | 0,66 | 0,62 |
| 2             | 0,95                                  | 0,94               | 0,9                | 0,82               | 0,81               | 0,72               | 0,63               | 0,57               | 0,44               | 0,33 | 0,24  | —    | —    |
| 3             | 0,9                                   | 0,87               | 0,8                | 0,73               | 0,64               | 0,51               | 0,39               | 0,28               | 0,15               | 0,08 | 0,04  | —    | —    |
| 4             | 0,83                                  | 0,77               | 0,67               | 0,56               | 0,45               | 0,3                | 0,19               | 0,12               | 0,04               | 0,01 | 0,003 | —    | —    |

Для абсолютного большинства природных вод  $\mu$  можно определить по эмпирической формуле [1]:

$$\mu = \frac{S}{40} \cdot 10^{-3}, \quad (1-4)$$

где  $S$  — солесодержание воды, мг/кг.

Эта формула удобна, когда неизвестен ионный состав растворенных в воде веществ и не требуется высокая точность.

#### ПРИМЕРЫ

1-1. Рассчитать активность ионов в растворе, содержащем NaCl и Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в количестве 10<sup>-3</sup> моля каждого.

Решение. В соответствии с формулой (1-2)

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{Na^+} Z_{Na^+}^2 + C_{Cl^-} Z_{Cl^-}^2 + C_{Fe^{3+}} Z_{Fe^{3+}}^2 + C_{SO_4^{2-}} Z_{SO_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1^2 + 2 \cdot 3^2 + 3 \cdot 2^2) 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-2}.$$

Находим коэффициенты активности по табл. 1-1;  $f_{Na^+} = 0,88$ ;  $f_{Cl^-} = 0,88$ ;  $f_{Fe^{3+}} = 0,32$ ;  $f_{SO_4^{2-}} = 0,59$ , и активные концентрации будут равны, г-ион/л:  $a_{Na^+} = 0,86 \cdot 10^{-3}$ ;  $a_{Cl^-} = 0,86 \cdot 10^{-3}$ ;  $a_{Fe^{3+}} = 0,32 \cdot 10^{-3}$ ;  $a_{SO_4^{2-}} = 0,59 \cdot 10^{-3}$ .

1-2. Оборотная система охлаждения конденсаторов турбин электростанции должна подпитываться водой следующего состава, мг-экв/л:  $C_{Ca^{2+}} = 10$ ;  $C_{Mg^{2+}} = 2,5$ ;  $C_{Na^+} = 3$ ;  $C_{SO_4^{2-}} = 8$ ;  $C_{Cl^-} = 2,5$ ;

$C_{\text{HCO}_3^-} = 5$ . Система будет работать с коэффициентом упаривания

$K_u = 1,7$ ; температура воды 298 К. Для предотвращения накилеобразования добавляемую воду предполагается обрабатывать  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , понижая щелочность с 5 до 2,0 мг-экв/л. Определить, будет ли при этом выпадать в системе гипс?

**Решение.** Произведение растворимости  $\text{CaSO}_4$  при 298 К [24] равно:

$$IP_{\text{CaSO}_4} = C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} = 6,1 \cdot 10^{-5}.$$

Для воды указанного состава молярная концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в оборотной воде равна:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,7 = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л};$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = (8 + 3) \cdot 0,5 \cdot 1,7 \cdot 10^{-3} = 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}.$$

Тогда

$$C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} = 8,5 \cdot 10^{-3} \cdot 9,35 \cdot 10^{-3} = 7,95 \cdot 10^{-5} > IP_{\text{CaSO}_4},$$

т. е. выпадение  $\text{CaSO}_4$  в осадок в циркуляционной системе окажется возможным. Для подтверждения этого произведем более точный расчет, используя активные концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

Ионная сила данного водного раствора равна:

$$\mu = \frac{1}{2} 10^{-3} (C_{\text{SO}_4^{2-}} Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 + C_{\text{Ca}^{2+}} Z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + C_{\text{Mg}^{2+}} Z_{\text{Mg}^{2+}}^2) + \\ + \frac{1}{2} 10^{-3} (C_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{HCO}_3^-} Z_{\text{HCO}_3^-}^2 + C_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2) = 4,35 \cdot 10^{-3}.$$

Коэффициент активности  $f_2 = 0,46$  (табл. 1-1). Тогда

$$f_2 C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,46^2 \cdot 8,5 \cdot 10^{-3} \cdot 9,35 \cdot 10^{-3} = \\ = 0,18 \cdot 10^{-5} < IP_{\text{CaSO}_4},$$

т. е. обработка данной воды подкислением  $\text{H}_2\text{SO}_4$  допустима. Этот пример показывает, что при технических расчетах, связанных с недостаточно разбавленными растворами, следует учитывать ионную силу водного раствора. Вообще говоря, при точных расчетах необходимо также учитывать и степень диссоциации рассматриваемого вещества.

1-3. Определить фактическую и активную концентрацию ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  в котловой воде, г-ион/кг, если котел питается водой следующего состава;  $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 60,0$  мг/кг;  $C_{\text{Cl}^-} = 9,0$  мг/кг;  $C_{\text{Na}^+} =$

\* Второе слагаемое характеризует увеличение  $\text{SO}_4^{2-}$  за счет серной кислоты.



$= 69,0$  мг/кг;  $C_{\text{OH}^-} = 1,5$  мг-экв/кг, а кратность упаривания воды в котле составляет 20.

**Решение.** Выразим концентрация ионов в г-ион/кг, для чего умножим все значения концентрации ионов в питательной воде на  $20 \cdot 10^{-3}$  и разделим на молекулярную (атомную) массу. Тогда получим, г-ион/кг:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 12,5 \cdot 10^{-2}; \quad C_{\text{Cl}^-} = 5,06 \cdot 10^{-2}; \quad C_{\text{Na}^+} = 60,0 \cdot 10^{-2}; \quad C_{\text{OH}^-} = 30,0 \cdot 10^{-2}.$$

Ионная сила раствора (котловой воды) равна:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot 10^{-2} (12,5 \cdot 2^2 + 5,06 \cdot 1^2 + 60,0 \cdot 1^2 + 30,0 \cdot 1^2) = 73,0 \cdot 10^{-2}.$$

Находим коэффициенты активности:  $f_1 \approx 0,8$ ;  $f_2 \approx 0,387$ . Следовательно,  $a_{\text{OH}^-} = f_1 C_{\text{OH}^-} = 24 \cdot 10^{-2}$ , т. е. 24 мг-экв/л;  $a_{\text{SO}_4^{2-}} = f_2 C_{\text{SO}_4^{2-}} = 4,85 \cdot 10^{-2}$ , т. е. 465 мг/л вместо 1200 мг/л.

#### Задачи

1-1. Пользуясь формулой (1-3), построить график зависимости коэффициента активности от ионной силы раствора.

1-2. Используя данные примера 1-2, определить фактическое произведение растворимости  $\text{CaSO}_4$  с учетом того, что степень диссоциации его в условиях примера 1-2 составляет 61%.

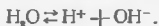
1-3. В оборотную систему охлаждения добавляется вода следующего состава, мг-экв/кг: щелочность 3,5; жесткость 4,5;

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = 3,8; \quad C_{\text{Cl}^-} = 1,5; \quad C_{\text{SO}_4^{2-}} = 4,5; \quad C_{\text{Na}^+} = 1,5.$$

Определить, при каких условиях (значение коэффициента упаривания, снижение щелочности) возможна обработка добавляемой воды серной кислотой (подкисление), исключая выпадение  $\text{CaSO}_4$ . Учесть ионную силу раствора.

#### 1-2. ПОКАЗАТЕЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ pH

Часть молекул воды диссоциирует на ионы:



Состояние равновесия при данной температуре характеризуется константой

$$K = \frac{C_{H^+} C_{OH^-}}{C_{H_2O}}. \quad (1-5)$$

В силу незначительной концентрации в чистой воде ионов  $H^+$  и  $OH^-$   $f_{H^+} = f_{OH^-} = 1$ .

Концентрация ионов или молекул в уравнении (1-5) может выражаться в г-ион/л, г-моль/л или г-экв/л. Концентрация воды является постоянной и равной 55,56 моль/л. Тогда

$$K_b = 55,56K = C_{H^+} C_{OH^-} \quad (1-6)$$

Величина  $K_b$  называется ионным произведением воды, ее значения для разн. температуры приведены в табл. 1-2 [2].

Таблица 1-2

**Ионное произведение воды**

| Т, К | $K_b \cdot 10^{14}$ | Т, К | $K_b \cdot 10^{14}$ | Т, К | $K_b \cdot 10^{14}$ | Т, К | $K_b \cdot 10^{14}$ |
|------|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|
| 273  | 0,112               | 298  | 1,01                | 333  | 9,61                | 423  | 234                 |
| 278  | 0,186               | 303  | 1,47                | 343  | 21,0                | 438  | 315                 |
| 283  | 0,293               | 308  | 2,09                | 353  | 35,0                | 473  | 485                 |
| 288  | 0,452               | 313  | 2,92                | 363  | 53,0                | 523  | 550                 |
| 291  | 0,570               | 318  | 4,02                | 373  | 59,0                | 579  | 304                 |
| 293  | 0,68                | 323  | 5,47                | 395  | 120                 |      |                     |

При нейтральной реакции  $C_{H^+} = C_{OH^-}$  и, следовательно, (для 295 К)  $C_{H^+} C_{OH^-} = C_{H^+}^2 = 10^{-14}$  или  $C_{H^+} = 10^{-7}$  г-ион/л.

Отрицательный логарифм концентрации водородных ионов обозначают рН, т. е.  $-\lg C_{H^+} = \text{рН}$ , или

$$C_{H^+} = 10^{-\text{рН}}, \quad (1-7)$$

аналогично  $-\lg C_{OH^-} = \text{рОН}$ , или

$$C_{OH^-} = 10^{-\text{рОН}}. \quad (1-7a)$$

1-4. Определить pH 0,1 н. раствора HCl при 298 К.

Решение. Принимаям  $f_{H^+} = f_{Cl^-} = 1$ , тогда

$$C_{H^+} = 10^{-1} \text{ г-ион/л и } pH = -\lg 10^{-1} = 1.$$

Определим pH этого же раствора с учетом коэффициента активности. Ионная сила раствора равна 0,1 (см. § 1-1), значение  $f_{H^+} = 0,78$  (табл. 1-1), тогда  $a_{H^+} = f_{H^+} C_{H^+} = 0,78 \cdot 0,1 = 0,078 \text{ г-ион/л.}$

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg (0,078) = 1,11.$$

1-5. Определить pH 0,05 М раствора  $H_2SO_4$  при условии  $f_{H^+} = f_{SO_4^{2-}} = 1$ .

Решение. Если концентрация задана в моль/л и в растворе находится вещество  $K_n A_m$ , то  $C_K = nC$  и  $C_A = mC$ , г-ион/л.

В данном случае  $n=2$  и  $m=1$ . Следовательно,  $C_{H^+} = 2C_{SO_4^{2-}} = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 0,1 \text{ г-ион/л}$ . Тогда  $pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 10^{-1} = 1$ .

С учетом коэффициента активности значения pH изменятся. Ионная сила раствора с концентрацией  $5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  равна  $\mu = 0,15$ , коэффициент активности  $f_{H^+} = 0,74$  (табл. 1-1), тогда

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg (f_{H^+} C_{H^+}) = -\lg 0,74 \cdot 10^{-1} = 1,13.$$

Таким образом, при необходимости получить более точные результаты следует учитывать ионную силу раствора и коэффициенты активности. Однако при точном расчете данного примера необходимо принять во внимание, что диссоциация  $H_2SO_4$  происходит в две ступени:



Константа диссоциации по второй ступени  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ . Подставив это значение в формулу Оствальда  $K_2 = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$  и решив ее относительно  $\alpha$  (степень диссоциации иона  $HSO_4^-$ ), найдем, что  $\alpha = 0,38$  ( $\alpha$  не единице, как принималось выше). В этом случае в растворе будут присутствовать:

$$C_{H^+} = C_{с.к.} + C_{SO_4^{2-}}, \quad C_{HSO_4^-} = C_{с.к.} - C_{SO_4^{2-}}, \quad C_{SO_4^{2-}} = \alpha C_{с.к.}$$

Подставив значения концентрации  $C_{с.к.}$ , получим, г-ион/л:  $C_{H^+} = 6,9 \cdot 10^{-2}$ ;  $C_{SO_4^{2-}} = 1,9 \cdot 10^{-2}$ ;  $C_{HSO_4^-} = 3,1 \cdot 10^{-2}$ . Коэффициент активности при  $\mu = 8,8 \cdot 10^{-2}$  равен 0,787, тогда  $pH = 1,45$ . Это существенное уточнение. Однако при исходной концентрации  $C_{с.к.} \leq 1 \cdot 10^{-3}$   $\alpha$  достигает 85% и уточнение касается лишь второго знака после запятой по сравнению со значением pH, определенным без учета ионной силы раствора. Поэтому для растворов с концентрацией  $H^+$

и  $\text{OH}^- \leq 10^{-3}$  и в отсутствие посторонних электролитов расчеты рН можно вести без учета коэффициента активности.

1-8. Значение рН раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет 2,8. Найти молярную концентрацию раствора.

Решение.  $C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 1,63 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л. Так как для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (см. пример 1-5)  $C_{\text{H}^+} = 2C$ , то  $C = C_{\text{H}^+}/2 = 0,81 \cdot 10^{-3}$  М.

1-7. Определить концентрацию водородных и гидроксильных ионов в 0,05 М растворе NaOH при  $f_{\text{OH}^-} = 1$ .

Решение.  $\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 1,3$ , но  $\text{pOH} + \text{pH} = 14$  при 298 К, тогда  $\text{pH} = 14 - 1,3 = 12,7$ . Следовательно,  $C_{\text{OH}^-} = 10^{-1,3}$  и  $C_{\text{H}^+} = 10^{-12,7}$ .

задачи

1-4. Определить рН раствора, в котором  $C_{\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-6}$  г-ион/л при температуре 295 К.

Ответ:  $\text{pH} = 9,0$

1-5. При температуре 293 К насыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  содержит 1650 мг/л гидрата окиси кальция. Определить рН этого раствора, если он приготовлен на чистом дистилляте и полностью диссоциирован.

Ответ: 11,81.

1-6. Лабораторный опыт заканчивался тем, что в пробу объемом 100 мл необходимо было прибавить реагент-окислитель. По ошибке колба с пробой была поставлена под бюретку с 0,1 н раствором HCl, и в нее упала капля (0,05 мл) кислоты. Если рН пробы, который был равен 7,0, понизился до 3,0 и ниже, анализ придется повторить. Установить расчетом, следует ли продолжать анализ? Буферные соединения в пробе отсутствуют.

1-7. К раствору, характеризуемому  $\text{pH} = 5$ , прибавлено кислоты столько, что значение  $C_{\text{H}^+}$  увеличилось в 10 раз. Определить рОН и рН полученного раствора при температуре 295 К.

Ответ:  $\text{pH} = 4$ ;  $\text{pOH} = 10$ .

1-8. Концентрация ионов водорода в некоторых растворах равна, г-ион/л: а)  $8 \cdot 10^{-7}$ ; б)  $4 \cdot 10^{-4}$ ; в)  $0,05 \times 10^{-6}$ ; г)  $3,2 \cdot 10^{-8}$ ; д)  $2,1 \cdot 10^{-10}$ . Определить рН.

1-9. Определить концентрацию ионов водорода в растворах, рН которых равен: а) 4,5; б) 8,4; в) 6,5; г) 10,2; д) 3,02; е) 7,08.

### 1-3. СИСТЕМА $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$

При растворении  $\text{CO}_2$  в чистой воде (конденсате) протекают следующие реакции:



Реакция (1-8) сильно смещена влево. Из общего количества  $\text{CO}_2$ , присутствующей в воде, лишь около 0,2% находится в виде  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Поэтому в дальнейшем под  $C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  будем понимать сумму молярных концентраций  $C_{\text{CO}_2}^n = C_{\text{CO}_2} + C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  (исключая ионы  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Равновесие приведенных реакций характеризуется константами:

$$K_1 = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{CO}_2}^n} f_{\text{H}^+} f_{\text{HCO}_3^-}^{-1}; \quad (1-9)$$

$$K_2 = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}} \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{CO}_3^{2-}}}{f_{\text{HCO}_3^-}}; \quad (1-9a)$$

$$K_{\text{ист}}' = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}. \quad (1-9b)$$

Таблица 1-3

Константы диссоциации угольной кислоты в водном растворе

| Т, К | $K_{\text{ист}}' \cdot 10^4$ | $K_1 \cdot 10^7$ | $K_2 \cdot 10^{11}$ | Т, К | $K_{\text{ист}}' \cdot 10^4$ | $K_1 \cdot 10^7$ | $K_2 \cdot 10^{11}$ |
|------|------------------------------|------------------|---------------------|------|------------------------------|------------------|---------------------|
| 273  | 2,5                          | 2,65             | 2,36                | 323  | 1,52                         | 5,16             | 6,73                |
| 278  | 1,56                         | 3,04             | 2,77                | 333  | —                            | 5,02             | 7,20                |
| 283  | 1,72                         | 3,43             | 3,24                | 343  | —                            | 4,69             | 7,52                |
| 288  | 1,75                         | 3,8              | 3,71                | 353  | —                            | 4,21             | 7,55                |
| 291  | —                            | 4,0              | 4,0                 | 373  | —                            | 5,72             | 11,1                |
| 293  | 1,75                         | 4,15             | 4,2                 | 395  | —                            | 4,80             | 9,15                |
| 298  | 1,72                         | 4,31             | 4,69                | 423  | —                            | 3,62             | 7,25                |
| 303  | 1,70                         | 4,71             | 5,13                | 438  | —                            | 2,90             | 6,3                 |
| 313  | 1,62                         | 5,06             | 6,03                | 473  | —                            | 1,26             | 4,9                 |

Численные значения  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_{ист}$  зависят от температуры (табл. 1-3) [16]:

$$C_{HCO_3^-} = \frac{K_1}{C_{H^+} f_1^2} C_{CO_2}^n; \quad (1-10)$$

$$C_{CO_3^{2-}} = \frac{K_1 K_2}{C_{H^+}^2 f_1^2 f_2} C_{CO_2}^n, \quad (1-11)$$

где  $f_1$  и  $f_2$  — коэффициенты активности соответственно одновалентного ( $H^+$ ,  $HCO_3^-$ ) и двухвалентного ( $CO_3^{2-}$ ) ионов.

Общее количество  $CO_2$ , м л/кг, определяется суммой:

$$q_{CO_2} = C_{CO_2}^n + C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{2-}}, \quad (1-12)$$

или после подстановки значений последних двух слагаемых из уравнений (1-10) и (1-11) получим:

$$q_{CO_2} = C_{CO_2}^n \left( 1 + \frac{K_1}{C_{H^+} f_1^2} + \frac{K_1 K_2}{C_{H^+}^2 f_1^2 f_2} \right) = C_{CO_2}^n \varphi_1, \quad (1-13)$$

где

$$\varphi_1 = 1 + \frac{K_1}{C_{H^+} f_1^2} + \frac{K_1 K_2}{C_{H^+}^2 f_1^2 f_2}. \quad (1-14)$$

По условию электронейтральности раств ра

$$C_{H^+} = C_{OH^-} + C_{HCO_3^-} + 2C_{CO_3^{2-}},$$

так как в системе  $CO_2 + H_2O$  из катионов присутствуют только  $H^+$ . Произведя подстановку значений  $C_{HCO_3^-}$  и

$C_{CO_3^{2-}}$  из уравнений (1-10) и (1-11) и учитывая, что

$K_b/C_{H^+} = C_{OH^-}$ , получим:

$$C_{H^+} - \frac{K_b}{C_{H^+}} = C_{CO_2}^n \left( \frac{K_1}{C_{H^+} f_1^2} + \frac{2K_1 K_2}{C_{H^+}^2 f_1^2 f_2} \right) = C_{CO_2}^n \varphi_2, \quad (1-15)$$

где

$$\varphi_2 = \frac{K_1}{C_{H^+} f_1^2} + \frac{2K_1 K_2}{C_{H^+}^2 f_1^2 f_2}. \quad (1-15a)$$

Из уравнения (1-13) найдем:

$$C_{\text{CO}_2}^n = q_{\text{CO}_2} / \varphi_1. \quad (1-16)$$

Подставив это значение в уравнения (1-10) и (1-11), получим:

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1 q_{\text{CO}_2}}{C_{\text{H}^+} f_1^2 \varphi_1}; \quad C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_1 K_2}{C_{\text{H}^+}^2 f_1^2 f_2} \frac{q_{\text{CO}_2}}{\varphi_1}. \quad (1-16a)$$

Эти равенства позволяют определить долю каждой из форм угольной кислоты, присутствующей в конденсате при данном значении рН.

#### 1-4. рН РАСТВОРОВ $\text{CO}_2$ В КОНДЕНСАТЕ

Исключив  $C_{\text{CO}_2}^n$  из уравнений (1-13) и (1-15), получим

$$q_{\text{CO}_2} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2 C_{\text{H}^+} f_1^2} (C_{\text{H}^+}^2 f_1^2 - K_b). \quad (1-17)$$

Решив это уравнение и отбросив слагаемые, содержащие  $K_2$  (как имеющие весьма малое значение), получим более простое уравнение:

$$q_{\text{CO}_2} = \left( \frac{1}{K_1} + \frac{1}{C_{\text{H}^+} f_1^2} \right) (C_{\text{H}^+}^2 f_1^2 - K_b), \quad (1-18)$$

или после раскрытия скобок

$$q_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{H}^+}^2 f_1^2}{K_1} + C_{\text{H}^+} - \frac{K_b}{C_{\text{H}^+} f_1^2} - \frac{K_b}{K_1}. \quad (1-19)$$

Последними тремя членами ввиду их малости можно пренебречь, тогда  $q_{\text{CO}_2}$ , моль/кг, равно:

$$q_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{H}^+}^2 f_1^2}{K_1}, \quad (1-20)$$

или  $q'_{\text{CO}_2}$ , мг/кг:

$$q'_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{H}^+}^2 f_1^2}{K_1} \cdot 4,4 \cdot 10^4. \quad (1-21)$$

Для разбавленных растворов, каким является конденсат,  $f_1=1$ . Тогда из уравнения (1-21) получим:

$$\text{pH} = 5,5 - \frac{1}{2} \lg q'_{\text{CO}_2}. \quad (1-22)$$

1-8. Определить pH конденсата, содержащего 1 мг/кг  $\text{CO}_2$ .

Решение. Подставив в уравнение (1-22)  $q'_{\text{CO}_2} = 1$  мг/кг, получим  $\text{pH} = 5,5$ .

1-9. Определять верхний предел допустимой концентрации  $\text{CO}_2$  в паре, не содержащем щелочных соединений, с точки зрения коррозионной агрессивности конденсата.

Решение. Изменение pH конденсата в зависимости от концентрации углекислоты, рассчитанное по уравнению (1-22), приведено на рис. 1-1. Из него следует, что уже весьма незначительные концентрации  $\text{CO}_2$  резко понижают pH. С другой стороны, скорость коррозии при pH в пределах 4—10 мало изменяется (рис. 1-2 [3]). По-

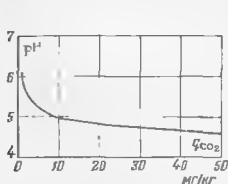


Рис. 1-1. Зависимость pH чистого конденсата от количества растворенной углекислоты.

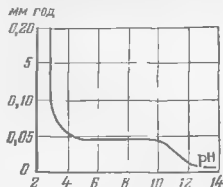


Рис. 1-2. Скорость коррозии стали в воде при различных pH при 295 К.

этому если исходить из этих данных, то следовало бы за верхний предел содержания  $\text{CO}_2$  в паре (при условии полного ее растворения в конденсате) принять 70—80 мг/кг ( $\text{pH} \geq 4$ ). Однако для предотвращения коррозии конденсатопроводов  $\text{CO}_2$  в конденсате должна практически отсутствовать.

1-10. Определить pH конденсата, при котором  $C''_{\text{CO}_2}$  будет равна 1% общего ее количества  $q_{\text{CO}_2}$  при 298 К.

Решение. Используя формулу (1-16), надем  $C_{\text{H}^+}$  из условия  $1/\phi_1 = 10^{-2}$  или  $\phi_1 \cdot 10^{-2} = 1$ , подставив в это равенство значение  $\phi_1$  из выражения (1-14) и приняв  $f_1 = f_2 = 1$ :

$$\frac{C_{\text{H}^+}^2 + K_1 C_{\text{H}^+} + K_1 K_2}{C_{\text{H}^+}^2} = 100.$$

Слагаемым  $K_1 K_2$  можно пренебречь, тогда

$$C_{\text{H}^+}^2 + K_1 C_{\text{H}^+} = 100 C_{\text{H}^+}^2$$

или после несложных преобразований

$$C_{\text{H}^+} [C_{\text{H}^+} (100 - 1) - K_1] = 0.$$



Приравняв второй множитель нулю, найдем

$$C_{H^+} = K_1/100 = 4,31 \cdot 10^{-8} = 10^{-7.36} \text{ моль/кг,}$$

т. е.  $pH \approx 8,36$ .

#### 1-5. pH КОНДЕНСАТА ГРЕЮЩЕГО ПАРА ТЕПЛООБМЕННИКОВ

В греющем паре теплообменников при отсутствии дозировки в питательную воду котлов аммпака или летучих аминов, кроме  $CO_2$ , могут присутствовать еще газы  $N_2$ ,  $O_2$ . Следовательно, pH конденсата этого пара будет зависеть от концентрации в нем  $CO_2$   $C_k$ , мг/кг. Значение  $C_k$  определяется содержанием  $CO_2$  в паре  $C_n$ , мг/кг, и в паровой фазе, контактирующей с конденсатом  $C_\phi$ , мг/кг. Для установления зависимости между этими величинами может быть использовано уравнение баланса  $CO_2$  в дифференциальной форме:

$$\left. \begin{aligned} q_n C_n dt &= n_i q_n C_k dt + \rho'' W_T dC_\phi; \\ q_n (C_n - n_i C_k) dt &= W_T dC_\phi \rho'', \end{aligned} \right\} \quad (1-23)$$

где  $q_n$  — количество поступающего в теплообменник пара, кг, за время  $dt$ ;  $W_T$  — объем паровой фазы в теплообменнике,  $m^3$ ;  $\rho''$  — плотность паровой фазы, т. е. пара при давлении в теплообменнике,  $кг/м^3$ ;  $n_i$  — доля сконденсировавшегося пара в  $i$ -м отсеке теплообменника;  $dC_\phi$  — прирост концентрации  $CO_2$  в объеме  $W_T$ , мг/кг.

По закону Генри

$$C_k = \alpha P_{CO_2}, \quad (1-24)$$

где  $\alpha$  — коэффициент всорбции,  $мг/(кг \cdot МПа)$  (см. рис. 2-1 [8]);  $P_{CO_2}$  — парциальное давление  $CO_2$  в объеме  $W_T$ , МПа.

Значение  $P_{CO_2}$  может быть найдено из уравнения для идеальных газов Менделеева — Клапейрона

$$P_{CO_2} = \frac{RT}{v'' M_{CO_2}} C_\phi, \quad (1-25)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $л \cdot МПа/(моль \cdot К)$ ;  $T$  — абсолютная температура,  $К$ ;  $M_{CO_2}$  — молекулярная плотность  $CO_2$ ,  $г/моль$ ;  $v''$  — удельный объем пара при давлении в теплообменнике,  $м^3/кг$ .

Подставляя в уравнение (1-24) это значение  $P_{\text{CO}_2}$ , получаем:

$$C_k = \frac{\alpha RT}{v'' M_{\text{CO}_2}} C_\phi = A C_\phi, \quad (1-26)$$

где

$$A = \frac{\alpha RT}{v'' M_{\text{CO}_2}}.$$

Тогда уравнение (1-23) примет вид:

$$q_n (C_n - n_i A C_\phi) dt = \rho'' W_T dC_\phi. \quad (1-27)$$

После разделения переменных и интегрирования получим:

$$C_\phi = \frac{C_n}{n_i A} (1 - e^{-B}) + C_{\text{н}}. \quad (1-28)$$

где  $C_n$  — начальная концентрация  $\text{CO}_2$  в паровой фазе, мг/кг.

При  $C_{\text{н}} = 0$  равенство (1-28) приобретает вид:

$$C_\phi = \frac{C_n}{n_i A} (1 - e^{-B}), \quad (1-29)$$

где

$$B = \frac{A q_n t}{\rho'' W_T}.$$

Значение  $B$  возрастает с увеличением времени работы теплообменника. В пределе при достаточно большом  $t$   $e^{-B} \rightarrow 0$ . Тогда при  $n_i = 1$   $C_\phi = C_n/A$ , или

$$\frac{C_\phi}{C_k} = \frac{C_\phi}{C_n} = K_p = \frac{1}{A}, \quad (1-30)$$

где  $K_p$  — коэффициент распределения  $\text{CO}_2$ .

Нетрудно установить, что  $K_p \gg 1$ , т. е. что для упомянутых выше газов концентрация в паровой фазе всегда больше, чем в жидкой (в рассматриваемых условиях).

Выведенные зависимости могут быть использованы при разного рода расчетах, связанных с определением коррозионных свойств конденсата греющего пара.

1-11. Определить  $C_\phi$ ,  $C_k$  и pH конденсата подогревателя сетевой воды ПСВ-500-3-23 для равновесных условий. Расход греющего пара  $q_n = 108$  т/ч, давление пара внутри корпуса 0,3 МПа; температура воды на входе 343 К, на выходе 393 К.

Решение. Находим  $A$  из уравнения (1-26), подставив численные значения соответствующих величин:  $\alpha=0,48 \cdot 10^3$  мг/(кг·МПа),  $v''=0,471$  м<sup>3</sup>/кг,  $R=0,0082$  л·МПа/(моль·К);  $T=416$  К,  $M_{\text{CO}_2}=44$  г/моль. Получим  $A=79 \cdot 10^{-5}$ . Тогда  $C_\phi=C_n/A=1,26 \cdot 10^3$   $C_n$ . Значение  $C_\phi$  выражается в мг/кг пара, занимающего объем  $v''$ , м<sup>3</sup>, при данных условиях. Концентрация  $\text{CO}_2$  в 1 л паровой фазы, мг/л, равна.

$$C'_\phi=C_\phi/v'', \quad (1-31)$$

Коэффициент распределения  $K_p$  зависит от температуры, как это можно видеть из рис. 1-3.

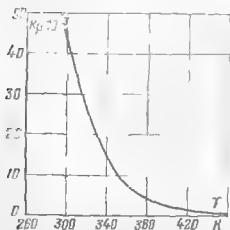


Рис 1-3. Зависимость коэффициента распределения  $\text{CO}_2$  от температуры конденсата в теплообменнике.

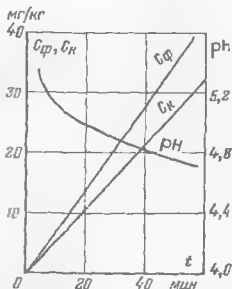


Рис 1-4. Накопление  $\text{CO}_2$  в конденсате греющего пара теплообменника  $C_n$  и в паровой фазе  $C_\phi$  при  $C_n=2$  мг/кг.

При  $C_n=1$  мг/кг  $C_\phi=1260$  мг/кг, т. е. концентрация  $\text{CO}_2$  в паровой фазе подогревателя для данных условий в 1260 раз больше, чем в греющем паре. Так как при этом  $v''=471$  л, то  $C'_\phi=1260/471=2,67$  мг/л (средняя концентрация  $\text{CO}_2$  по всему объему). В этом случае pH по уравнению (1-22) равен 5,5.

1-12. Рассчитать  $C_\phi$ ,  $C_n$  и pH по данным примера 1-1 для равновесных условий

Решение. В паровой полости подогревателя господствуют условия, неблагоприятные для установления равновесия: высокие скорости греющего пара, недостаточное время контакта газовой фазы с данной массой конденсата, переменное значение  $C_\phi$  и т. п. Все это приводит к тому, что  $\text{CO}_2$  собирается в ограниченном объеме нижней части подогревателя  $\Delta W_n$ . Здесь, как показывает опыт,  $C_\phi$ , мг/кг, может периодически достигать высоких значений. Процесс этот колеблющийся:  $C_\phi$  то возрастает за счет накопления  $\text{CO}_2$ , то уменьшается из-за более высокой ее растворимости в конденсате.

Если обозначить период накопления через  $\tau$ , мин, то можем написать

$$C_{\phi} \approx \frac{q_{\text{п}} C_{\text{п}} \tau^a}{\Delta W \cdot 60}, \quad (1-32)$$

где  $a$  — коэффициент, показывающий, какая доля  $C_{\text{п}}$  идет в накопление,  $a < 1$ ;  $q_{\text{п}}$  — количество греющего пара, кг/ч;  $\Delta W$  — локальный объем подогревателя, в котором накапливается  $\text{CO}_2$ , л.

Для подогревателя ПСВ-500-3-23 можем принять  $q_{\text{п}} = 108 \times 10^3$  кг/л;  $\Delta W = 2000$  л;  $\tau = 471$  л/кг;  $C_{\text{п}} = 2$  мг/кг;  $a = 0,8$ .

Результаты расчетов представлены на рис 1-4. Из рис. 1-4 видно, что увеличение времени контактирования конденсата с паровой фазой ведет к увеличению концентрации в нем  $\text{CO}_2$  и снижению pH. В теплообменниках, в которых отсутствует вентиляция их паровой полости и имеет место контакт паровой фазы с конденсатом,  $C_{\text{п}}$  достигает 1500—2000 мг/кг и более. Поэтому необходимо вентилировать паровые полости теплообменников.

#### 1-6. СИСТЕМА $\text{NaOH}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Если в растворе, кроме  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , присутствует и  $\text{NaOH}$ , то условные электронейтральности раствора будет иметь следующий вид:

$$C_{\text{Na}^+} + C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} + C_{\text{HCO}_3^-} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}}. \quad (1-33)$$

Подставив в правую часть равенства значение второго и третьего слагаемых из уравнений (1-10) и (1-11), при условии  $f_1 = f_2 = 1$  получим:

$$\begin{aligned} C_{\text{Na}^+} &= \frac{K_1}{C_{\text{H}^+}} C_{\text{CO}_2} + \frac{2K_1 K_2}{C_{\text{H}^+}^2} C_{\text{CO}_2} + C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+} = \\ &= C_{\text{CO}_2} \left( \frac{K_1}{C_{\text{H}^+}} + \frac{2K_1 K_2}{C_{\text{H}^+}^2} \right) + \frac{K_{\text{w}}}{C_{\text{H}^+}} - C_{\text{H}^+}. \end{aligned}$$

С учетом выражений (1-13) и (1-15) концентрация  $C_{\text{Na}^+}$ , моль/кг, равна:

$$C_{\text{Na}^+} = q_{\text{CO}_2} \frac{\varphi_2}{\varphi_1} + \beta, \quad (1-34)$$

$$\beta = \frac{K_{\text{w}}}{C_{\text{H}^+}} - C_{\text{H}^+}. \quad (1-34a)$$

Численное значение  $\beta$  в широком диапазоне рН весьма мало по сравнению с первым слагаемым, и поэтому практически можно принимать

$$C_{Na^+} = q_{CO_2} \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = q_{CO_2} \delta, \quad (1-35)$$

где  $\delta = \varphi_2 / \varphi_1$ .

Как видим,  $\delta$  является функцией  $C_{H^+}$ , т.е. рН. При  $C_{H^+} \rightarrow \infty$ ,  $\delta \rightarrow 0$ , если  $C_{H^+} \rightarrow 0$ ,  $\delta \rightarrow 2$ . Оба предела в действительности не достигаются.

В приложении приведены численные значения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\delta$  и  $\beta$  в зависимости от рН, определенные по уравнениям (1-14), (1-15а) и (1-34а) при условии  $f_1 = f_2 = 1$  и  $t = 298$  К. Пользуясь соотношением (1-35) и этими данными, можно решать ряд задач, приведенных в последующих примерах.

#### ПРИМЕРЫ

1-13. Определить  $q_{CO_2}$  в конденсате, содержащем натрий в количестве  $C_{Na^+} = 1$  мг/кг и имеющем рН = 5,5 (следует помнить, что речь идет о системе  $NaOH - CO_2 - H_2O$ ).

Решение. Из уравнения (1-34) определяем

$$q_{CO_2} = \frac{C_{Na^+} - \beta}{\delta}.$$

Подставив  $C_{Na^+} = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 23 = 2,3 \cdot 10^{-2}$  моль/кг,  $\beta = 3,25 \cdot 10^{-5}$  и  $\delta = 0,122$ , получим  $q_{CO_2} = 32,8 \cdot 10^{-3}$  моль/кг; или 14,4 мг/кг. Из этого количества  $CO_2$   $4,35 \cdot 10^{-3} \cdot 44 \cdot 10^3 = 1,9$  мг/кг находится практически в форме  $HCO_3^-$  и связана с натрием. В примере 1-8 в конденсате, содержащем только  $CO_2$ , рН = 5,5 достигался растворением всего 1 мг/кг  $CO_2$ . Добавка же  $NaOH$  в количестве 1,74 мг/кг требует для достижения того же рН введения большего количества  $CO_2$ .

1-14. Выходящий из подогревателя охлажденный конденсат содержит 40 мг/кг  $CO_2$ . Найти его рН и определить количество  $NaOH$ , необходимое для повышения рН до 8.

Решение. По уравнению (1-22) рН конденсата равен:

$$pH = 5,5 - 0,5 \lg 40 = 5,5 - 0,8 = 4,6.$$

При рН = 8 по табл. 1-4  $\delta = 0,985$ , тогда по уравнению (1-35)

$$C_{Na^+} = 0,91 \cdot 10^{-3} \cdot 0,985 = 0,896 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$$

или

$$0,896 \cdot 10^{-3} \cdot 23 \cdot 10^3 = 20,5 \text{ мг/кг, т. е. } 20,5 \cdot 40/23 = \\ = 36,5 \text{ мг/кг NaOH.}$$

1-15. Определить pH растворов бикарбоната натрия при температуре 298 К.

Решение. Для растворов  $\text{NaHCO}_3$  имеет место соотношение:

$$C_{\text{Na}^+} = C_{\text{NaHCO}_3} = q_{\text{CO}_3},$$

так как в растворе будут присутствовать главным образом ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Тогда выражение (1-34) может быть написано в таком виде:

$$C_{\text{NaHCO}_3} = C_{\text{NaHCO}_3} \delta + \beta,$$

откуда

$$C_{\text{NaHCO}_3} = \frac{\beta}{1 - \delta}. \quad (1-36)$$

Равенство имеет физический смысл только при  $\beta > 0$  и  $\delta < 1$ . Но  $\beta > 0$  возможно только при  $\text{pH} \geq 7,0$  (приложение). Это — нижний предел pH для концентрации бикарбонатов. Верхний предел pH определяется условием  $\delta = 1,0$ , что имеет место при  $\text{pH} = 8,3$ . Пользуясь данными приложения, можно также определить промежуточные концентрации растворов бикарбонатов и их pH, представленные на рис. 1-5. По этой таблице можно найти, что при концентрациях  $C_{\text{NaHCO}_3} \geq 0,7$  мг-экв/л pH растворов остается практически постоянным, близким к 8,3. Другими словами, бикарбонатом натрия нельзя создавать pH раствора больше 8,3. Это можно сделать, используя взамен  $\text{NaHCO}_3$  кальцинированную соду. В этом случае можно написать:

$$C_{\text{Na}^+} = 2q_c = 2C_{\text{Na}_2\text{CO}_3},$$

поскольку молекула  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  содержит два грамма-иона натрия. Следовательно, уравнение (1-34) можно написать так:

$$2C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \delta + \beta,$$

или

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\beta}{2 - \delta}. \quad (1-37)$$

Для сохранения физического смысла в этом случае необходимо, чтобы  $\beta > 0$  и  $\delta < 2$ . По данным приложения  $\beta > 0$  достигается при  $\text{pH} \geq 7$ , а  $\delta < 2$  — при  $\text{pH} < 12$ . Это означает, что растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  обладают pH в пределах 7—12 в зависимости от концентрации.

1-16. Построить график зависимости pH растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  от их концентрации.

Решение. Используя приложение, определяем  $\beta$  и  $\delta$  для нескольких значений pH, по которым затем, используя (1-37), находим концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

|                                       |           |           |                      |                      |                      |
|---------------------------------------|-----------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|
| pH                                    | 7         | 8,0       | 9,0                  | 10,0                 | 10,6                 |
| $\beta$ , моль/л                      | $10^{-9}$ | $10^{-6}$ | $10^{-5}$            | $10^{-4}$            | $4,02 \cdot 10^{-4}$ |
| $\delta$                              | 0,812     | 0,985     | 1,05                 | 1,36                 | 1,69                 |
| $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ , моль/л | 0         | $10^{-6}$ | $1,05 \cdot 10^{-5}$ | $1,52 \cdot 10^{-4}$ | $13 \cdot 10^{-4}$   |
| $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ , мг/л   | 0         | 0,1       | 1,2                  | 16                   | 138                  |

График зависимости pH  $-f(C_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$  приведен на рис. 1-6.

1-17. В конденсате присутствуют 2 мг/л  $\text{CO}_2$ . Оценить точность определения этого количества путем титрования ее 0,01 н. раствором NaOH с индикатором фенолфталеином (ФФ).

Решение. Если в конденсате отсутствуют ионы  $\text{HCO}_3^-$ , а следовательно, и  $\text{CO}_3^{2-}$ , то в уравнение (1-34) вместо  $q_{\text{CO}_2}$  можно подставить  $C_{\text{CO}_2}$  и  $C_{\text{NaOH}}$  вместо  $C_{\text{Na}^+}$ . После этого получим:

$$C_{\text{NaOH}} = C_{\text{CO}_2} \delta + \beta. \quad (1-38)$$

Точка перехода индикатора ФФ лежит при pH=8,3. При этом  $\delta = 1$  (приложение) и  $\beta = 2,54 \cdot 10^{-6}$  моль/л, следовательно,

$$C_{\text{NaOH}} = C_{\text{CO}_2} + 2,54 \cdot 10^{-6},$$

т. е. расход NaOH превышает его эквивалентное количество на  $2,54 \cdot 10^{-6}$  моль/л (0,112 мг/л  $\text{CO}_2$ ). Вместо 0,455 мл на 100 мл пробы пойдет 0,484 мл 0,01 н. раствора NaOH. Ошибка в сторону завышения составит  $0,029/0,455 = 6,4\%$ , что при точных анализах должно быть учтено.

Если выбрать индикатор с точкой перехода при pH=7, то в этом случае  $\beta=0$ , а  $\delta=$

0,812 и найденная титрованием концентрация  $\text{CO}_2$  будет равна  $0,812 \cdot 2 = 1,62$  мг/л. Таким образом, минимальная ошибка будет при титровании с ФФ.

1-18. Отобрана проба конденсата 4 мг/кг  $\text{CO}_2$ . К 100 мл этой пробы прибавили 0,6 мл 0,1 н. раствора NaOH. Определить pH полученного раствора, концентрацию в нем  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{CO}_2$ .

Решение. Для решения используем уравнение (1-35), которому придадим вид:

$$C_{\text{Na}^+}/q_{\text{CO}_2} = \delta. \quad (1-39)$$

Концентрация натрия в оттитрованной пробе в пересчете на 1 л будет равна  $0,6 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л,  $C_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  моль/л. Подставляя эти

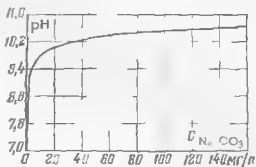


Рис 1-6. pH растворов углекислого натрия.

значения в (1-39), получаем  $\delta=0,6$ , по приложению этому значению соответствует  $\text{pH} \approx 6,55$ . В растворе будет находиться 50,5 мг/л  $\text{NaHCO}_3$  и 17,6 мг/л  $\text{CO}_2$ .

1-19. Общее количество (свободной и связанной) углекислоты в конденсате составляет  $q_{\text{CO}_2}$ , моль/л. Определить концентрацию  $\text{CO}_2$ , бикарбонатов и карбонатов при  $\text{pH}=9$   $t=298$  К.

Решение. По уравнению (1-13)

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{п}} = \frac{1}{f_1} q_{\text{CO}_2} = a_1 q_{\text{CO}_2} \quad (1-40)$$

Подставив в (1-10) и (1-11) это значение  $\text{CO}_2$ , получим:

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1 q_{\text{CO}_2}}{C_{\text{H}^+} f_1^2} = a_2 q_{\text{CO}_2}; \quad (1-41)$$

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_1 K_2 q_{\text{CO}_2}}{C_{\text{H}^+}^2 f_1^2} = a_3 q_{\text{CO}_2} \quad (1-42)$$

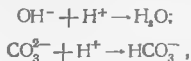
Коэффициенты  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  зависят только от  $\text{pH}$  и могут быть определены (при  $f_1=f_2=1$ ) с использованием табл. 1-3 и приложения. Для  $\text{pH}=9$   $a_1=2,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $a_2=0,920$  и  $a_3=4,4 \cdot 10^{-2}$ , т. е. 95,0% углекислоты находится в виде ионов  $\text{HCO}_3^-$  и лишь 4,55% — в виде  $\text{CO}_3^{2-}$ . Свободная  $\text{CO}_2$  практически отсутствует. При  $\text{pH}=7$   $a_1=0,187$  (3,4%) и  $a_2=5,3$  (96,5%). Концентрация ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  практически равна нулю.

Таким образом, требованию отсутствия в конденсате углекислоты отвечает  $\text{pH} \geq 8$ .

## 1-7. ЩЕЛОЧНОСТЬ ВОДЫ И КОНДЕНСАТА ПО ФФ И МО

В водоподготовке часто пользуются понятиями «щелочность по ФФ» ( $\text{Щ}_{\text{ф}}$ ) и «щелочность по МО»\* ( $\text{Щ}_{\text{м}}$ ), мг-экв/кг, для определения характера ионов щелочных соединений, присутствующих в воде или конденсате. Как известно,  $\text{Щ}_{\text{ф}}$  и  $\text{Щ}_{\text{м}}$  определяется титрованием 0,1 н. кислотой отобранной пробы то  $\text{pH}$ , при котором происходит смена окраски этих индикаторов (для ФФ при  $\text{pH} \approx 8,3$ , для МО при  $\text{pH} \approx 4$ ). При  $\text{pH} < 8,3$   $\text{Щ}_{\text{ф}} \leq 0$ .

Если раствор (конденсат) является щелочным по ФФ ( $\text{Щ}_{\text{ф}} > 0$ ), то при титровании его кислотой с фенолфталеином протекают следующие реакции:



\* ФФ — индикатор фенолфталеин; МО — метилоранж.



т. е. с ФФ оттитровываются все гидраты и половина карбонатов. Если  $C_{\text{OH}^-}$  и  $C_{\text{CO}_3^{2-}}$  выражены в г-ион/кг (г-экв/кг), то можно написать, мг-экв/кг:

$$\text{Щ}_\phi = 10^3 (C_{\text{OH}^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}}). \quad (1-43)$$

При титровании второй пробы того же раствора с  $\text{MO}$ , кроме приведенных двух реакций, добавится третья:



Следовательно,  $\text{Щ}_\text{м}$ , мг-экв/кг, равна:

$$\text{Щ}_\text{м} = 10^3 (C_{\text{OH}^-} + C_{\text{HCO}_3^-} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}}). \quad (1-44)$$

Общее количество  $\text{CO}_2$  (связанной), моль/кг, равно:

$$q_{\text{CO}_2} = 10^{-3} (\text{Щ}_\text{м} - \text{Щ}_\phi). \quad (1-45)$$

Подставив в (1-43) и (1-44) значения  $C_{\text{HCO}_3^-}$ ,  $C_{\text{CO}_3^{2-}}$  ■  $C_{\text{CO}_2}$  из (1-10), (1-11) и (1-13) и имея в виду, что  $C_{\text{OH}^-} = K_\text{в}/C_{\text{H}^+}$ , получим:

$$\text{Щ}_\phi = 10^3 \left( \frac{K_\text{в}}{C_{\text{H}^+} f_1^2} + \frac{K_1 K_2 q_{\text{CO}_2}}{C_{\text{H}^+}^2 f_1^2 f_2 \varphi_1} \right); \quad (1-46)$$

$$\text{Щ}_\text{м} = 10^3 \left( \frac{K_\text{в}}{C_{\text{H}^+} f_1^2} + \frac{K_1 q_{\text{CO}_2}}{C_{\text{H}^+} f_1^2 \varphi_1} + \frac{2K_1 K_2 q_{\text{CO}_2}}{C_{\text{H}^+}^2 f_1^2 f_2 \varphi_1} \right). \quad (1-47)$$

Стоящие в скобках выражения являются функциями рН. Поэтому, решив совместно уравнения (1-46) и (1-47) относительно  $C_{\text{H}^+}$ , моль/кг, можно получить формулу для расчета рН по значению  $\text{Щ}_\text{м}$  и  $\text{Щ}_\phi$ . Для этого примем (для конденсата)  $f_1 = f_2 = 1$ , значение  $q_{\text{CO}_2}$  возьмем из уравнения (1-45), а  $\varphi_1$  — из уравнения (1-14), памятуя, что при  $\text{Щ}_\phi > 0$   $C_{\text{CO}_2} = 0$  и, следовательно, в уравнении (1-14) первый член суммы будет также равен нулю. С учетом этого и для случая  $\text{Щ}_\phi > 0$  совместное решение этих равенств после подстановки числен-

ных значений  $A_b$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  приводит к следующей формуле [4]:

$$C_{H^+} = \frac{0,5 - 2,8(2\mathcal{M}_\phi - \mathcal{M}_b)}{10^{11}\mathcal{M}_\phi} \times \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{22,7\mathcal{M}_\phi}{[5,61(2\mathcal{M}_\phi - \mathcal{M}_b) - 1]^2}} \right). \quad (1-48)$$

Решение

1-20. Определить pH конденсата, если щелочность, мг-экв/кг, равна: а)  $\mathcal{M}_\phi = 0,08$ ;  $\mathcal{M}_b = 0,16$ ; б)  $\mathcal{M}_\phi = 0,13$ ;  $\mathcal{M}_b = 0,21$ ; в)  $\mathcal{M}_\phi = 0,1$ ;  $\mathcal{M}_b = 0,3$ .

Решение. Подставив эти значения в равенство (1-48), получим

а)  $C_{H^+} = 1,71 \cdot 10^{-10}$  моль/кг, pH = 9,77; б)  $C_{H^+} = 1,02 \times 10^{-10}$  моль/кг, pH  $\approx 10,0$ ; в)  $C_{H^+} = 1,85 \cdot 10^{-10}$  моль/кг, pH = 9,86.

1-21. Определить состав щелочных соединений в пробе конденсата, если  $\mathcal{M}_\phi = 0,1$  и  $\mathcal{M}_b = 0,2$  мг-экв/кг.

Решение. Широко известен способ определения щелочных соединений в системе  $\text{NaOH} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  по значению  $\mathcal{M}_\phi$  и  $\mathcal{M}_b$ . Например, при  $2\mathcal{M}_\phi = \mathcal{M}_b$  в пробе присутствует  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с концентрацией  $2\mathcal{M}_\phi$ , мг-экв/кг, если же  $2\mathcal{M}_\phi > \mathcal{M}_b$ , то в растворе имеются  $C_{\text{NaOH}} = 2\mathcal{M}_\phi - \mathcal{M}_b$  и т. д. Эти соотношения справедливы при заметной или даже значительной концентрации  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{NaHCO}_3$  в растворе, что характерно для химически обработанной воды. Для конденсата, являющегося весьма разбавленным раствором, существенное значение приобретает степень гидролиза указанных соединений, увеличивающаяся с разбавлением. Это приводит к тому, что наряду с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе могут присутствовать и продукты гидролиза  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaHCO}_3$ , что не могут учесть упомянутые выше соотношения.

Используя их, найдем для данного примера, что в конденсате присутствует  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в количестве  $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2 \cdot 53 = 10,6$  мг/кг.

Однако более точные формулы (1-41), (1-42), (1-43) и (1-47) дают для данного примера при pH = 9,85:

$$C_{\text{NaOH}} = 2,75; C_{\text{NaHCO}_3} = 5,8; C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 3,2 \text{ мг/кг.}$$

## 1-8. СИСТЕМА $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Данная система — вода, аммиак и угольная кислота — имеет весьма важное значение для пароконденсатных, водоконденсатных и пароводяных систем или циклов. Аммиак находит в них широкое применение для поддержания pH на заданном уровне с целью предупреждения коррозии железа и медных сплавов. Особенно

большое значение имеет эта система для современных электростанций высокого и сверхкритического давлений, в которых на аммиак возложена роль регулятора рН. Однако из-за присутствия в цикле электростанций  $\text{CO}_2$  и разных температурных режимов отдельных участков пароводяного тракта регулирование рН с помощью одного  $\text{NH}_3$  не всегда и не везде в цикле достигает цели. Но рассмотрение данной системы представляет значительный интерес не только для электростанций, но и для промышленных энергоустановок и пароконденсатного хозяйства технологических установок промпредприятий. Здесь также для устранения коррозии конденсатопроводов и теплообменников используется аммиак для создания щелочной среды, тормозящей коррозию железа.

При растворении аммиака в воде происходит образование слабого основания



и устанавливается равновесие



Эти реакции характеризуются следующими константами диссоциации:

$$\left. \begin{aligned} K_{\text{вн}} &= \frac{C_{\text{NH}_4^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{f_{\text{NH}_4^+} f_{\text{OH}^-}}{f_{\text{NH}_4\text{OH}}}; \\ K_N &= \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}. \end{aligned} \right\} \quad (1-49)$$

Значения  $K_{\text{вн}}$  можно вычислить по формуле [5]

$$K_{\text{вн}} = K_{\text{в}} / K_N. \quad (1-49a)$$

В табл. 1-4 [2] приведены значения  $K_{\text{вн}}$  и  $K_N$  в зависимости от температуры, взятые из [2] и вычисленные по уравнению (1-49a).

Для рассматриваемой системы условие электронейтральности запишется так:

$$C_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} + C_{\text{HCO}_3^-} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}}. \quad (1-50)$$

Таблица 1-4

Значения  $K_{ам}$  и  $K_N$  в зависимости от температуры

| $T, K$ | $K_{ам} \cdot 10^6$ | $K_N \cdot 10^{10}$ | $T, K$ | $K_{ам} \cdot 10^6$ | $K_N \cdot 10^{10}$ |
|--------|---------------------|---------------------|--------|---------------------|---------------------|
| 291    | 14                  | 4,07                | 373    | 13,5                | 437                 |
| 293    | 16,2                | 4,20                | 395    | 10,2                | $11,75 \cdot 10^3$  |
| 298    | 17,9                | $5,74$              | 423    | 6,9                 | $33,9 \cdot 10^3$   |
| 308    | 19,7                | 10,7                | 438    | 5                   | $57,2 \cdot 10^3$   |
| 323    | 19,6                | 28,0                | 473    | 3,1                 | $15,7 \cdot 10^3$   |
| 338    | 18,6                | 67,5                | 523    | 1,1                 | $50,0 \cdot 10^3$   |
| 358    | 17,2                | 150                 | 579    | 0,09                | $33,8 \cdot 10^3$   |

Подставив в правую часть значения второго и третьего слагаемых, определяемые соотношениями (1-10) и (1-11), и решив относительно  $C_{NH_4^+}$ , получим при  $f_1 = f_2 = 1$

$$C_{NH_4^+} = C_{CO_2} \left( \frac{K_1}{C_{H^+}} + \frac{2\lambda_1 K_2}{C_{H^+}^2} \right) + \left( \frac{K_3}{C_{H^+}} - C_{H^+} \right) \quad (1-51)$$

или, используя соотношения (1-13) и (1-15),

$$C_{NH_4^+} = q_{CO_2} \frac{\varphi_2}{\varphi_1} + \beta = q_{CO_2} \delta + \beta. \quad (1-52)$$

Концентрация недиссоциированного гидрата окиси аммония может быть определена из соотношения (1-48)

$$C_{NH_4OH} = \frac{C_{NH_4^+} C_{OH^-}}{K_{ам}}. \quad (1-52a)$$

Подставив значение  $C_{NH_4^+}$  из уравнения (1-52) и  $C_{OH^-} = K_w / C_{H^+}$ , получим:

$$C_{NH_4OH} = \frac{1}{C_{H^+}} \frac{K_w}{K_{ам}} \left( q_{CO_2} \frac{\varphi_2}{\varphi_1} + \beta \right) = \frac{K_N}{C_{H^+}} (q_{CO_2} \delta + \beta). \quad (1-52b)$$

Поскольку в растворе присутствуют  $NH_4^+$  и  $NH_4OH$ , целесообразно в уравнение (1-52) ввести общее количество аммиака, т. е.

$$q_N = C_{NH_4^+} + C_{NH_4OH}.$$

Подставив значения слагаемых из соотношений (1-52) и (1-52б), после несложных преобразований получим:

$$q_N = \left(1 + \frac{K_N}{C_{H^+}}\right) \left(q_{CO_2} \frac{\gamma_2}{\gamma_1} + \beta\right) = S(q_{CO_2} \delta + \beta). \quad (1-53)$$

**ПРИМЕРЫ**

1-22. Определить количество аммиака, необходимое для создания pH=9 в конденсате, содержащем 2 мг/кг CO<sub>2</sub> (4,55 × 10<sup>-5</sup> моль/кг) при t=298 К.

Решение. Значения S, δ и β для pH=9 находим по приложению и табл. 1-4. Получим S=1,57; δ=1,05; β=1,01·10<sup>-5</sup>. Тогда по уравнению (1-53)

$$q_N = 1,57(4,55 \cdot 10^{-5} \cdot 1,05 + 1,01 \cdot 10^{-5}) = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг}$$

или q'\_N = 9,1 · 10<sup>-5</sup> · 17 · 10<sup>3</sup> = 1,54 мг/кг.

При расчете по реакции



получим q\_N ≈ 0,77 мг/кг.

1-23. Найти предельную концентрацию углекислоты в конденсате, при которой доза аммиака 500 мкг/кг была бы достаточной для создания pH=9 при 298 К.

Решение. Из уравнения (1-53) находим

$$q_{CO_2} = \frac{q_N - S\beta}{S\delta} = \frac{29,4 \cdot 10^{-6} - 1,574 \cdot 10^{-6}}{1,574 \cdot 1,05} = 0,83 \cdot 10^{-6} \text{ моль/кг,}$$

где q\_v = 500 · 10<sup>-6</sup> / 17 = 29,4 · 10<sup>-6</sup> моль/кг; S = 1 + K\_N/C\_{H^+} = 1 + 5,74 · 10<sup>-10</sup> / 10<sup>-9</sup> = 1,574; β = (K\_N/C\_{H^+}) - C\_{H^+} = (1 · 10<sup>-14</sup> / 10<sup>-9</sup>) - 10<sup>-9</sup> ≈ 1 · 10<sup>-14</sup> моль/кг; δ = 1,05. Или же q'\_{CO\_2} = 0,83 · 10<sup>-6</sup> · 44 × 10<sup>3</sup> ≈ 365 мкг/кг.

1-24. Определить pH растворов бикарбоната аммония.

Решение. Если в чистом конденсате находится в растворе только NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, то q\_N = q\_{CO\_2} = C\_{NH\_4HCO\_3}. Тогда уравнение (1-53) может быть написано так:

$$C_{NH_4HCO_3} = S(C_{NH_4HCO_3} \delta + \beta),$$

или

$$C_{NH_4HCO_3} = \frac{S\beta}{1 - \delta S}. \quad (1-54)$$

Если β=0, что имеет место при pH ≤ 7 (приложение), то C\_{NH\_4HCO\_3} = 0. Это — нижний предел pH.

Верхний предел pH определяется условием δS=1, т. е. при f\_1=f\_2=1

$$\frac{K_1 C_{H^+} + 2K_1 K_2}{C_{H^+}^2 + K_1 C_{H^+} + K_1 K_2} \left(1 + \frac{K_N}{C_{H^+}}\right) = 1.$$

Слагаемыми  $2K_1K_2$  и  $K_1K_2$  можно пренебречь, тогда решение этого равенства приводит к выражению

$$C_{H^+} = \sqrt{K_1 K_N}$$

что дает при 298 К  $pH \approx 7,8$ .

Значение  $pH \approx 7,8$  достигается при концентрации бикарбоната аммония примерно 2,8 мг/кг. Эти данные показывают, что  $pH > 8$  нельзя создать ионтизацией углекислоты аммиаком до  $NH_4HCO_3$ .

1-25. Определить количество  $NH_3$  для подщелачивания конденсата, лишнего  $CO_2$ , до  $pH=9$ .

Решение. Используем выражение (1-53), приняв  $q_{CO_2} = 0$ , для  $pH=9$  находим:  $S = 1,574$  и  $\beta \approx 1,0 \cdot 10^{-6}$ , тогда при условии  $q_{NH_3} = S \beta = 1,574 \cdot 10^{-6}$  моль/кг или  $17 \cdot 10^{-3} \cdot 1,574 \cdot 10^{-6} \approx 0,270$  мг/кг против 1,54 мг/кг в примере 1-22.

1-26. Определить дозу аммиака, мг/кг, необходимую для подщелачивания конденсата, содержащего  $CO_2$  в количестве 10, 50, 100 мг/кг, до  $pH$  7,0; 7,5; 8 и 9 при  $t=298$  К.

Решение. Расчет ведем по уравнению (1-53) и с использованием приложения и табл. 1-4, по которым находим  $K_N$ ,  $\delta$  и  $\beta$  для указанных значений  $pH$ . Результаты расчетов приведены ниже.

| $CO_2$ , мг/кг | pH   |      |      |      |
|----------------|------|------|------|------|
|                | 7    | 7,5  | 8    | 9    |
| 10             | 3,1  | 3,7  | 3,8  | 6,75 |
| 50             | 15,7 | 18,4 | 20,0 | 33   |
| 100            | 31,4 | 36   | 38   | 67,5 |

Стехиометрические соотношения между  $CO_2$  и  $NH_3$  достигаются только при  $pH \approx 8,0$ . Для  $pH < 8$  требуются меньшие концентрации  $NH_3$ .

1-27. Определить предельную концентрацию углекислоты  $q_{CO_2}$  в конденсате для условий примера 1-23, но при  $t = 438$  К.

Решение. Оно основывается на использовании равенства (1-53). Одни значения  $S$ ,  $\delta$  и  $\beta$  должны быть определены для  $t = 438$  К. При этом необходимо иметь в виду следующее. По [6] оптимальное значение  $pH$  с точки зрения предотвращения коррозии металла в условиях паросиловых установок путем подщелачивания питательной воды аммиаком или морфолом равно 9 при 298 К, чему соответствует  $pOH=5$ . Это значение  $pOH$  (а не  $pH$ ) целесообразно положить в основу оценки степени подщелачивания воды аммиаком при более высоких температурах (ближе 373 К).

Найдем вначале концентрацию ионов  $H^+$  из условия  $pOH=5$ . По табл. 1-2 для 438 К  $K_w = 315 \cdot 10^{-14} = 10^{-11,5}$ . Так как по условию  $pOH=5$ , то  $pH=6,5$ , или  $C_{H^+} = 10^{-6,5}$ . Значение величин, входящих в уравнение (1-53), определенных для  $t=438$  К, равно:  $S=1+457,2 \cdot 10^{-8}/10^{-6,5}=2,80$ ;  $\beta=315 \cdot 10^{-11}/10^{-6,5} \cdot 10^{-6,5} \approx 10^{-6}$ ;  $\delta \approx 1,0$ ;  $q_N = 29,4 \cdot 10^{-6}$ . Подставив их в выражение (1-53), найдем

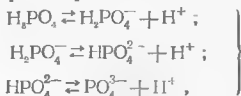
$$q_{CO_2} = \frac{29,4 \cdot 10^{-6} - 2,80 \cdot 10^{-6}}{2,80} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/кг}$$

или  $0,5 \cdot 10^{-6} \cdot 44 \cdot 10^3 \approx 0,022$  мг/кг вместо 0,36 мг/кг, которое полу-

чается при  $t=298$  К. Из этого примера следует, что с повышением температуры для создания требуемой щелочности среды необходимы большие концентрации аммиака. А также и то, что уровень или степень щелочности воды в водоконденсатном тракте энергоблоков СКД изменяется в зависимости от температуры среды.

### 1-9. СИСТЕМА $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$

При растворении в конденсате фосфорной кислоты протекают следующие реакции:



характеризующиеся соответственными константами равновесия при  $t=298$  К:

$$\left. \begin{aligned} K'_1 &= \frac{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} C_{\text{H}^+} f_1}{C_{\text{H}_5\text{PO}_4}} = 7,52 \cdot 10^{-8}; \\ K'_2 &= \frac{C_{\text{HPO}_4^{2-}} C_{\text{H}^+} f_2}{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = 6,23 \cdot 10^{-8}; \\ K'_3 &= \frac{C_{\text{PO}_4^{3-}} C_{\text{H}^+} f_3}{C_{\text{HPO}_4^{2-}} f_2} = 1,8 \cdot 10^{-12}. \end{aligned} \right\} \quad (1-55)$$

Отсюда концентрации анионов будут равны:

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} &= \frac{C_{\text{H}_5\text{PO}_4} K'_1}{C_{\text{H}^+} f_1}; \\ C_{\text{HPO}_4^{2-}} &= \frac{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} K'_1 K'_2}{C_{\text{H}^+}^2 f_2 f_1}; \\ C_{\text{PO}_4^{3-}} &= \frac{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} K'_1 K'_2 K'_3}{C_{\text{H}^+}^3 f_2 f_3}. \end{aligned} \right\} \quad (1-56)$$

Общая концентрация фосфатов составляет:

$$q_{\text{ф}} = C_{\text{H}_5\text{PO}_4} + C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + C_{\text{HPO}_4^{2-}} + C_{\text{PO}_4^{3-}}. \quad (1-57)$$

Заменяв концентрации ионов выражениями (1-56), и при условии  $f_1=f_2=f_3=1$  получим:

$$q_{\text{ф}} = C_{\text{H}_5\text{PO}_4} \left( 1 + \frac{K'_1}{C_{\text{H}^+}} + \frac{K'_1 K'_2}{C_{\text{H}^+}^2} + \frac{K'_1 K'_2 K'_3}{C_{\text{H}^+}^3} \right).$$

Обозначив выражение, стоящее в круглых скобках, через  $\varphi'_\phi$ , можем написать:

$$q_\phi = C_{H_3PO_4} \varphi'_\phi \quad (1-58)$$

Для раствора, содержащего  $H_3PO_4$  и  $NaOH$ , условие электронейтральности напишется так:

$$C_{Na^+} + C_{H^+} = C_{OH^-} + C_{H_2PO_4^-} + 2C_{HPO_4^{2-}} + 3C_{PO_4^{3-}}$$

или при использовании (1-56)

$$C_{Na^+} + C_{H^+} - C_{OH^-} = \left( \frac{K'_1}{C_{H^+}} + \frac{2K'_1 K'_2}{C_{H^+}^2} + \frac{3K_1 K_2 K_3}{C_{H^+}^3} \right) C_{H_3PO_4}$$

После замены  $C_{OH^-} = K_w / C_{H^+}$  и выражения в круглых скобках на  $\varphi''_\phi$  получим:

$$C_{Na^+} = C_{H_3PO_4} \varphi''_\phi + \left( \frac{K_w}{C_{H^+}} - C_{H^+} \right)$$

Но по уравнению (1-58)  $C_{H_3PO_4} = q_\phi / \varphi'_\phi$ , тогда

$$C_{Na^+} = q_\phi \frac{\varphi''_\phi}{\varphi'_\phi} + \beta_\phi = q_\phi \delta_\phi + \beta_\phi \quad (1-59)$$

где

$$\beta_\phi = K_w / C_{H^+} - C_{H^+}; \quad \delta_\phi = \varphi''_\phi / \varphi'_\phi \quad (1-59a)$$

Таблица 1-5

Численные значения величин  $\varphi'_\phi$ ,  $\varphi''_\phi$ ,  $\delta_\phi$ ,  $\beta_\phi$  для системы  $H_3PO_4 - NaOH - H_2O$

| pH  | $\varphi'_\phi$   | $\varphi''_\phi$  | $\delta_\phi$ | $\beta_\phi$          |
|-----|-------------------|-------------------|---------------|-----------------------|
| 3   | 8,52              | 7,52              | 0,88          | $-1,0 \cdot 10^{-4}$  |
| 3,5 | $2,48 \cdot 10$   | $2,38 \cdot 10$   | 0,96          | $-3,16 \cdot 10^{-4}$ |
| 4,0 | $7,62 \cdot 10$   | $7,5 \cdot 10$    | 0,99          | $-1,0 \cdot 10^{-4}$  |
| 4,5 | $2,4 \cdot 10^2$  | $2,4 \cdot 10^2$  | 1,0           | $-3,16 \cdot 10^{-5}$ |
| 5,0 | $7,59 \cdot 10^2$ | $7,6 \cdot 10^2$  | 1,0           | $-1,0 \cdot 10^{-5}$  |
| 5,5 | $2,43 \cdot 10^3$ | $2,47 \cdot 10^3$ | 1,02          | $-3,16 \cdot 10^{-5}$ |
| 6,0 | $8,0 \cdot 10^3$  | $8,46 \cdot 10^3$ | 1,06          | $-9,9 \cdot 10^{-7}$  |
| 6,5 | $2,85 \cdot 10^4$ | $3,32 \cdot 10^4$ | 1,17          | $-2,84 \cdot 10^{-7}$ |
| 7,0 | $1,21 \cdot 10^5$ | $1,7 \cdot 10^5$  | 1,39          | $0,01 \cdot 10^{-7}$  |
| 7,5 | $7,06 \cdot 10^5$ | $1,17 \cdot 10^6$ | 1,66          | $2,88 \cdot 10^{-7}$  |



| pH   | $\varphi'_{\text{ф}}$ | $\varphi''_{\text{ф}}$ | $\delta_{\text{ф}}$ | $\beta_{\text{ф}}$   |
|------|-----------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| 8,0  | $5,43 \cdot 10^8$     | $1,01 \cdot 10^7$      | 1,86                | $1,0 \cdot 10^{-8}$  |
| 8,5  | $4,92 \cdot 10^7$     | $9,61 \cdot 10^7$      | 1,96                | $3,2 \cdot 10^{-8}$  |
| 9,0  | $4,76 \cdot 10^8$     | $9,46 \cdot 10^8$      | 1,99                | $1,01 \cdot 10^{-8}$ |
| 9,5  | $4,73 \cdot 10^8$     | $9,46 \cdot 10^8$      | 2,0                 | $3,2 \cdot 10^{-8}$  |
| 10,0 | $4,77 \cdot 10^{10}$  | $9,62 \cdot 10^{10}$   | 2,01                | $1,01 \cdot 10^{-8}$ |
| 10,5 | $4,95 \cdot 10^{11}$  | $1,02 \cdot 10^{12}$   | 2,06                | $3,2 \cdot 10^{-8}$  |
| 11,0 | $5,52 \cdot 10^{12}$  | $1,19 \cdot 10^{13}$   | 2,16                | $1,01 \cdot 10^{-8}$ |
| 11,5 | $7,35 \cdot 10^{13}$  | $1,74 \cdot 10^{14}$   | 2,37                | $3,2 \cdot 10^{-8}$  |
| 12,0 | $1,31 \cdot 10^{15}$  | $3,47 \cdot 10^{15}$   | 2,65                | $1,01 \cdot 10^{-8}$ |
| 12,5 | $3,14 \cdot 10^{16}$  | $8,9 \cdot 10^{16}$    | 2,85                | $3,2 \cdot 10^{-8}$  |

Решение уравнения (1-59) сложно. Но если для разных pH рассчитать значения  $\varphi'_{\text{ф}}$ ,  $\varphi''_{\text{ф}}$ ,  $\delta_{\text{ф}}$  и  $\beta_{\text{ф}}$  и свести их в таблицу (табл. 1-6 [4]), то, пользуясь ею, можно решать разные задачи на основе выражений (1-59) или (1-60), что иллюстрируется приведенными ниже примерами.

Если в конденсате растворено  $q_{\text{ф}}$ , моль/кг, какой-либо натриевой соли фосфорной кислоты, то концентрация натрия равна:

$$C_{\text{Na}^+} = n q_{\text{ф}}$$

Подставив это значение  $C_{\text{Na}^+}$  в уравнение (1-59), получим:

$$q_{\text{ф}} = \frac{\beta_{\text{ф}}}{n - \delta_{\text{ф}}}, \quad (1-60)$$

где  $n=1$  для  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ;  $n=2$  для  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $n=3$  для  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

1-28. Определить pH растворов моно-, ди- и тринатрийфосфата.

Решение. Для растворов монанатрийфосфата равенство (1-60) имеет вид:

$$q'_{\text{ф}} = \frac{\beta_{\text{ф}}}{1 - \delta_{\text{ф}}}. \quad (1-60a).$$

Оно имеет физический смысл только при положительных значениях  $q_{\text{ф}}$ , что достигается при  $\delta_{\text{ф}} > 1$ , при которых  $\beta < 0$  (табл. 1-5). Минимальное pH, при котором  $\delta_{\text{ф}} > 1$ , примерно равно 4,7, что легко

установить интерполяцией, пользуясь данными табл. 1-5. При этом  $\delta_{\Phi} = 1,002$ ;  $\beta_{\Phi} = -2,29 \cdot 10^{-8}$ . Следовательно,

$$q'_{\Phi} = \frac{-2,29 \cdot 10^{-8}}{1 - 1,002} = 1,145 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг,}$$

или  $1,145 \cdot 10^{-2} \cdot 120 \cdot 10^3 = 1375 \text{ мг/кг.}$

Минимальная концентрация  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  будет иметь место при  $\text{pH} < 6,95$ , для которого по уравнению (1-59)  $\beta_{\Phi} = -9,4 \cdot 10^{-9}$  и по табл. 1-5  $\delta_{\Phi} = 1,346$ , тогда

$$q_{\Phi} = \frac{9,4 \cdot 10^{-9}}{1 - 1,346} = 2,72 \cdot 10^{-8} \text{ моль/кг,}$$

или  $2,79 \cdot 10^{-8} \cdot 120 \cdot 10^3 = 0,33 \text{ мкг/кг.}$

Таким образом, во всем диапазоне концентраций растворы мононатрийфосфата имеют кислую реакцию.

Для растворов динатрийфосфата выражение (1-60) примет вид:

$$q''_{\Phi} = \frac{\beta_{\Phi}}{2 - \delta_{\Phi}}.$$

Знаменатель этой дроби положителен вплоть до  $\text{pH} \approx 9,5$  (табл. 1-5). Числитель положителен при  $\text{pH} \geq 7$ . Следовательно, практически  $\text{pH}$  растворов  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  лежит в пределах от 7,1 до 9,4. Минимальная концентрация этой соли (примерно 15 мкг/кг) будет при  $\text{pH} = 7,1$ , а максимальная (примерно 1960 мг/кг) при  $\text{pH} = 9,4$ .

Переходя к растворам тринатрийфосфата, следует в уравнение (1-60) подставить  $n=3$ , тогда

$$q'''_{\Phi} = \frac{\beta_{\Phi}}{3 - \delta_{\Phi}}.$$

Из данных табл. 1-5 можно видеть, что  $q'''_{\Phi}$  положительно при всех значениях  $\text{pH} > 7$ . Это означает, что растворы  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  могут иметь  $\text{pH}$  от 7 до 14 в зависимости от концентрации. Все эти расчеты проведены при  $f_1 = f_2 = f_3 = 1$ , что при небольших концентрациях фосфатов допустимо. При высоких концентрациях и точных расчетах следует учитывать реальные значения коэффициентов активности.

Выражение (1-60) можно использовать и для определения  $\text{pH}$  растворов  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , для чего следует принять  $n=0$ , тогда

$$q^0_{\Phi} = -\beta_{\Phi}/\delta_{\Phi}.$$

Область положительных значений  $q^0_{\Phi}$  охватывает  $\text{pH} \leq 6,9$ . С увеличением  $q^0_{\Phi}$   $\text{pH}$  уменьшается.

#### 1-10. pH СМЕСИ РАСТВОРОВ

В практике водоподготовки нередко используются смеси двух растворов, имеющих разные значения  $\text{pH}$ . В таких случаях иногда желательно или необходимо знать  $\text{pH}$  смеси. Может также возникнуть другая задача: по  $\text{pH}$  смеси и одного из компонентов определить  $\text{pH}$  другого слагаемого. Эти вопросы подробно рассмотрены в [7].

Обозначим рН растворов А, Б, В соответственно а, б, в, а рОН соответственно а<sub>1</sub>, б<sub>1</sub>, в<sub>1</sub>. Тогда концентрация ионов Н<sup>+</sup> будет соответственно равна, г-ион/л: 10<sup>-а</sup>, 10<sup>-б</sup>, 10<sup>-в</sup> и концентрация ОН<sup>-</sup> — 10<sup>-а<sub>1</sub></sup>, 10<sup>-б<sub>1</sub></sup>, 10<sup>-в<sub>1</sub></sup>. Если х, кг, раствора А смешивается с у, кг, раствора Б, то возникает (х+у), кг, смеси, значение рН которой (раствор В) может быть найдено решением следующих двух уравнений, составленных на основе баланса Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>:

$$x \cdot 10^{-a} + y \cdot 10^{-b} = (x+y) \cdot 10^{-v} + 10^{-d}; \quad (1-61)$$

$$x \cdot 10^{a-14} + y \cdot 10^{b-14} = (x+y) \cdot 10^{v-14} + 10^{-d}. \quad (1-61a)$$

При смешении двух растворов происходит частичная нейтрализация ионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> или их ассоциация и диссоциация. В результате этих процессов рН смеси не будет равно сумме рН смешиваемых растворов. Возникающий небаланс выражен в уравнениях слагаемым 10<sup>-d</sup>. Кроме того, следует иметь в виду, что

$$10^{-a_1} = 10^{a-14}, \quad 10^{-b_1} = 10^{b-14} \text{ и т. д.}$$

Вычтя (1-61a) из (1-61), получим:

$$x(10^{-a} - 10^{a-14}) + y(10^{-b} - 10^{b-14}) = (x+y)(10^{-v} - 10^{v-14}).$$

Умножив обе части равенства на 10<sup>7</sup> и приняв х+у=1 (что всегда можно сделать), будем окончательно иметь:

$$x(10^{7-a} - 10^{a-7}) + y(10^{7-b} - 10^{b-7}) = 10^{7-v} - 10^{v-7}. \quad (1-62)$$

1-29. Определить рН смеси равных объемов растворов NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (А) и Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Б), имеющих концентрации соответственно 0,5·10<sup>-3</sup> и 0,2·10<sup>-3</sup> моль/кг, или 60·10<sup>3</sup> и 32,8·10<sup>3</sup> мкг/кг.

Решение. При смешении этих растворов возникает реакция нейтрализации



после чего в смеси будет 0,3·10<sup>-3</sup> моль/кг NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и 0,4·10<sup>-3</sup> моль/кг Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Поэтому можно считать, что раствор В (смесь) состоит из равных объемов растворов Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> указанной концентрации.

Для нахождения рН смеси необходимо в уравнение (1-62) подставить значения а и б и решить его относительно в. Для этого запишем уравнение (1-62) в виде

$$N_2 = 10^{7-v} - 10^{v-7} = \frac{10^{-2v} - 10^{-14}}{10^{-7} \cdot 10^{-8}}.$$

или

$$(10^{-8})^2 - 10^{-7}N \cdot 10^{-8} - (10^{-7})^2 = 0, \quad (1-63)$$

где

$$N = x(10^{7-8} - 10^{4-7}) + y(10^{7-6} - 10^{6-7}). \quad (1-63a)$$

Уравнение (1-63) является квадратным относительно  $10^{-8}$ , и решение его приводит к выражению

$$10^{-8} = \frac{10^{-7}}{2} (N \pm \sqrt{N^2 + 4}).$$

Значение  $10^{-8}$  может быть только положительным, и поэтому знак минус должен быть отброшен, поскольку  $\sqrt{N^2 + 4} > N$ , откуда

$$10^{-8} = \frac{10^{-7}}{2} (N + \sqrt{N^2 + 4}) \quad (1-64)$$

или

$$v = 7 + \lg \frac{N + \sqrt{N^2 + 4}}{2}. \quad (1-65)$$

Значения  $N$  в уравнении (1-65) должны быть положительными, т. е.  $N > 0$ . Это будет иметь место при следующих соотношениях  $a, b, v$ :  $a \leq 6$  и  $b \leq 6$ ;  $a \leq 6, b \geq 8$  и  $7 - a > b - 7$ ;  $a \geq 8, b \leq 6$  и  $a - 7 > 7 - b$ . При всех других соотношениях  $N < 0$ . В этом случае необходимо вычесть уравнение (1-61) из (1-61a). Тогда получим

$$-N = x(10^{a-7} - 10^{7-a}) + y(10^{b-7} - 10^{7-b}), \quad (1-66)$$

или

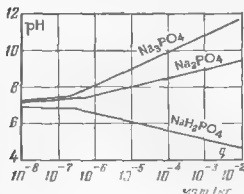
$$-N = |N| = 10^{a-7} - 10^{7-a}. \quad (1-66a)$$

Решение уравнения (1-66a) приводит к выражению

$$v = 7 + \lg \frac{|N| + \sqrt{N^2 + 4}}{2}. \quad (1-67)$$

Определим  $N$  для нашего примера. Для этого по рис. 1-7 найдем pH растворов А и Б по их заданной концентрации:  $a = 5,5$  и  $b = 8,7$ . Определение  $N$  ведем по уравнению (1-66):

$$N = 0,5(10^{-1,5} - 10^{1,5}) + 0,5(10^{1,7} - 10^{-1,7}) = -15,8 + 25 = 9,2.$$



По уравнению (1-67) находим pH смеси:  $pH = 7 + \lg 9,2 = 7,96$ .

1-30. Найти pH смеси растворов: 0,3 кг NaOH с концентрацией  $0,4 \cdot 10^{-3}$  моль/кг (А) и 0,7 кг HCl с концентрацией  $0,2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг (Б).

Рис. 1-7. Зависимость pH растворов ортофосфатов от их концентрации.

**Решение.** Определим значение рН исходных растворов при 298 К:

$$a = -\lg C_{H^+} = pH = 11 - pOH = 14 + \lg 0,4 + \lg 10^{-3} = 10,6;$$

$$б) = -\lg (0,2 \cdot 10^{-3}) = 3,7.$$

Так как  $a > 8$ ,  $б < 6$  и  $a - 7 > 7 - б$ , то определяем  $N$  по выражению (1-63а). После подстановки значений  $a$  и  $б$ ,  $x = 0,3$  и  $y = 0,7$  получим:

$$N = 0,3(10^{-3,6} - 10^{3,6}) + 0,7(10^{3,3} - 10^{-3,3}).$$

Значениями  $10^{-3,6}$  и  $10^{-3,3}$  можно пренебречь в силу их незначительности, тогда

$$N = 0,7 \cdot 10^{3,3} - 0,3 \cdot 10^{3,6} = 205$$

и, следовательно, по уравнению (1-64)  $v = 7 - \lg 205 \approx 4,7$ .

Этот результат можно получить и другим путем. При смешении растворов NaOH и HCl происходит реакция нейтрализации:  $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$ . Так как в смесь вносятся  $0,12 \cdot 10^{-3}$  моля NaOH и  $0,14 \cdot 10^{-3}$  моля HCl, то в конечном итоге в растворе окажется в избытке  $(0,14 - 0,12) \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-5}$  моля HCl и раствор окажется кислым. Его рН равен:  $pH = -\lg 2 \cdot 10^{-5} = 4,7$ .

1-31. Сточные воды водоподготовительной установки содержат 0,2 г/кг NaOH и имеют  $pH = 11,7$  (расчетный, без учета ионной силы раствора). С каким рН следует взять раствор кислоты, используемой для нейтрализации, в количестве 30% объема сточных вод, чтобы значение рН смеси составляло 7,5?

**Решение.** Решение сводится к тому, что по данным  $a$  и  $v$  следует найти  $б$ . Для этого уравнения (1-62) следует представить в следующем виде:

$$10^{7-б} - 10^{б-7} = [10^{7-a} - 10^{a-7} - x(10^{7-a} - 10^{a-7})] / y.$$

Обозначив правую часть через  $M$  по аналогии с рассуждениями, изложенными в предыдущих примерах, придем к следующему решению (при  $M > 0$ ):

$$б = 7 - \lg \frac{M + \sqrt{M^2 + 4}}{2} \quad (1-68)$$

или

$$б = 7 + \lg \frac{|M| + \sqrt{M^2 + 4}}{2} \quad (1-68a)$$

при  $M < 0$ .

В нашем случае  $M \approx 2,31 \cdot 10^{4,3}$  и по уравнению (1-68)

$$pH = 7 - \lg 2,34 \cdot 10^{4,7} \approx 2,0.$$

Этому значению рН соответствует примерно 0,1%-ный раствор  $H_2SO_4$ .

## 1-11. рН БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Буферными называются растворы, рН которых не зависит от прибавления небольших количеств кислоты или щелочи. Они содержат вещества, которые способны связывать прибавляемые к раствору или возникающие

в нем в результате соответствующей реакции ионы  $H^+$  или  $OH^-$ . Такими веществами являются слабые кислоты и основания и их соли.

#### РАСТВОР СЯБОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛИ

К слабым относятся кислоты, не полностью диссоциирующие в водных растворах на ионы. Это значит, что наряду с ионами в растворе присутствуют и недиссоциированные молекулы кислоты. Для кислоты  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  истинная константа диссоциации  $K'_{HA}$  равна:

$$K'_{HA} = \frac{C_{H^+} C_{A^-}}{C_{HA}} \frac{f_{H^+} f_{A^-}}{f_{HA}} \quad (1-69)$$

Если в растворе присутствует только  $HA$  и концентрация ее мала (меньше или равна  $10^{-3}$  моль/кг для бинарных электролитов), то второй множитель можно принять равным единице, т. е. можно считать, что  $K'_{HA}$  равна константе, подсчитанной по концентрациям ионов:

$$K_{HA} = \frac{C_{H^+} C_{A^-}}{C_{HA}} \quad \text{и} \quad C_{H^+} = C_{A^-} \quad (1-69a)$$

Так как для недиссоциированной части  $HA$   $f_{HA}=1$ , то можно написать:

$$K_{HA} = K'_{HA} f_{H^+} f_{A^-} = K'_{HA} f_{\pm}^2$$

Если к раствору этой кислоты концентрацией  $C_{HA}$ , моль/кг, прибавить  $C_{KA}$ , моль/кг, ее соли, то общая концентрация аннона будет равна:

$$\Sigma C_{A^-} = C_{KA} + C_{H^+} \quad (1-70)$$

а недиссоциированной части кислоты

$$C_{HA}^{\text{св}} = C_{HA} - C_{H^+} \quad (1-71)$$

тогда, подставив уравнения (1-70) и (1-71) в выражение (1-69a), найдем:

$$C_{H^+} = K_{HA} \frac{C_{HA} - C_{H^+}}{C_{KA} + C_{H^+}}$$

Концентрация ионов водорода мала по сравнению с  $C_{\text{HA}}$  и  $C_{\text{KA}}$ , и ею можно пренебречь, поэтому

$$C_{\text{H}^+} = K_{\text{HA}} \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{KA}}}. \quad (1-72)$$

После логарифмирования получим:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = \text{p}K_{\text{HA}} - \lg C_{\text{HA}} + \lg C_{\text{KA}},$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} + \lg \frac{C_{\text{KA}}}{C_{\text{HA}}}. \quad (1-73)$$

Аналогично выводу равенства (1-73) получается и

зависимость концентрации  $C_{\text{OH}^-}$  в смеси слабого основания КОН и его соли КА:

$$C_{\text{OH}^-} = K_{\text{KOH}} \frac{C_{\text{KOH}}}{C_{\text{KA}}}, \quad (1-74)$$

или, заменив  $C_{\text{OH}^-} = K_{\text{в}}/C_{\text{H}^+}$ , получим:

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{KOH}}} \frac{C_{\text{KA}}}{C_{\text{KOH}}}, \quad (1-75)$$

откуда после логарифмирования

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{в}} - \text{p}K_{\text{KOH}} - \lg C_{\text{KA}} + \lg C_{\text{KOH}}, \quad (1-76)$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{в}} - \text{p}K_{\text{KOH}} + \lg \frac{C_{\text{KOH}}}{C_{\text{KA}}}.$$

Выражения (1-73) и (1-76) показывают, что значение pH буферных растворов зависит от отношения концентраций слабых кислот и оснований к их солям. Изменив это отношение, можно получить заданное для данной системы значение pH.

1-32. Отобранная из теплофикационного подогревателя проба конденсата греющего пара должна быть длительно сохранена открытой при pH конденсата  $6,5 \pm 0,5$ . С этой целью в конденсат добавили 0,1 н. раствор NaOH. Определить:

1. Количество раствора, мл, на 1 кг конденсата, необходимое

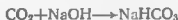
для создания  $pH=7$ , если начальная концентрация  $CO_2$  в конденсате составляла 8 мг/кг?

2. Количество  $CO_2$ , абсорбируемое конденсатом из атмосферы, необходимое для понижения  $pH$  с 7 до 6?

Решение. После прибавления  $NaOH$  произойдет нейтрализация части  $CO_2$  с образованием  $NaHCO_3$  и в конденсате будет присутствовать  $x$ , моль/кг,  $NaHCO_3$  и  $y$ , моль/кг,  $H_2CO_3$ . При этом  $x+y=8 \cdot 10^{-4}/44=1,82 \cdot 10^{-4}$  моль/кг. Тогда, используя уравнение (1-73), можем найти при  $K_1=4,31 \cdot 10^{-7}$

$$7=6,365+\lg(x/y),$$

откуда  $x/y=4,31$  и  $x=4,31y$ , но  $y=1,82 \cdot 10^{-4}-x$ , тогда  $x=1,48 \cdot 10^{-4}$  и  $y=(1,82-1,48) \cdot 10^{-4}=0,34 \cdot 10^{-4}$ . В соответствии с реакцией



в конденсат нужно добавлять  $NaOH$  также в количестве  $x$ , моль/кг, или  $1,48 \cdot 10^{-4}/10^{-4}=1,48$  мл/яг, поскольку концентрация  $NaOH$  в растворе составляет  $10^{-4}$  моль/мл. Для определения количества  $CO_2$  воспользуемся уравнением (1-73), подставив  $pH=6$ :

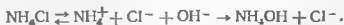
$$6=6,365+\lg(x/y).$$

Из этого равенства получим  $y=x/0,431=1,48 \cdot 10^{-4}/0,431=3,42 \cdot 10^{-4}$  моль/кг, поскольку в дроби  $x/y$  изменяется знаменатель за счет абсорбции углекислоты из атмосферы, в то время как концентрация  $NaHCO_3$ , т. е.  $x$ , остается постоянной. Итак, для понижения значения  $pH$  конденсата с 7 до 6 необходимо, чтобы концентрация  $CO_2$  в нем возросла с  $0,34 \cdot 10^{-4}$  моль/кг (1,5 мг/кг) до  $3,42 \cdot 10^{-4}$  моль/кг (15,2 мг/кг).

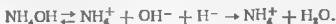
Буферные растворы способны поддерживать  $pH$  в заданных границах только до прибавления определенного количества кислоты или щелочи, т. е. они обладают определенной емкостью. Она пропорциональна концентрации основных соединений. В данном случае буферная емкость конденсата исчерпывается растворением всего 13,7 мг/кг  $CO_2$ .

1-33. При определении жесткости воды при  $t=298$  К трилоном Б к 100 мл пробы добавляется буферный раствор, состоящий из смеси  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$ , т. е. слабого основания и его соли, для создания в ней  $pH=8,5 \pm 0,5$ . «Аммиачная смесь» добавляется в пробу в количестве 5 мл. Определить необходимую концентрацию буферного раствора.

Решение. Анализируемая вода может иметь щелочность ( $OH^-$ ) или кислотность ( $H^+$ ) до  $5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л. И это не должно изменять  $pH$  пробы более, чем это указано в условиях задачи. Буферность смеси проявляется в том, что при щелочной воде ионы  $OH^-$  связываются ионами  $NH_4^+$  с образованием слабодиссоциированной гидроокиси аммония:



Наоборот, кислотность воды нейтрализуется гидроокисью аммония с образованием воды:





Обозначим концентрацию, моль/л, в буферной смеси гидроксида аммония  $x$  и хлористого аммония  $y$ , а в пробе — соответственно  $a$  и  $b$ , тогда, используя равенство (1-76), можем написать:

$$8,5 = 13,9 - 4,75 + \lg(a/b),$$

где  $4,75 = -\lg K_{\text{NH}_4\text{OH}} = -\lg 1,75 \cdot 10^{-3}$ ,

откуда  $a/b = 0,224$ .

Для обеспечения достаточной емкости буферной смеси примем значения  $a$  в 3 раза больше указанной выше кислотности. Тогда  $b = a/0,224 = 15 \cdot 10^{-3}/0,224 = 67 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Так как буферная смесь добавляется к 100 мл пробы в объеме 5 мл, то в расчете на 1 л пробы можно составить следующие равенства:

$$50 x \cdot 10^{-3} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ и } 50 \cdot 10^{-3} y = 67 \cdot 10^{-3},$$

откуда получим:  $x = 0,3$  и  $y = 1,34$  моль/л, или

$$x = 0,3 \cdot 35 = 10,5 \text{ г/л, } y = 1,34 \cdot 53 = 71 \text{ г/л.}$$

Если проба имеет щелочность 10 мг-экв/л, то значение pH пробы составит:

$$\text{pH} = 13,9 - 4,75 + \lg \frac{15 + 10}{67 + 10} \approx 8,8.$$

В случае кислотности пробы в размере 10 мг-экв/л

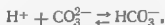
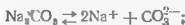
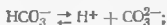
$$\text{pH} = 9,15 + \lg \frac{15 - 10}{67 + 10} \approx 8,0.$$

По действующей инструкции концентрации аммиачной смеси должна составлять 2% по  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $x = 1,17$  моль/кг,  $y = 0,374$  моль/кг, тогда pH нейтральной пробы равен:

$$\text{pH} = 9,15 + \lg(1,17/0,374) \approx 9,65.$$

1-34. Приготовить буферный раствор с  $\text{pH} = 9,5$ , пользуясь реагентами  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , т. е. найти их концентрацию соответственно  $y$  и  $x$ , моль/кг.

Решение. В растворе  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  протекают следующие реакции:



где в качестве кислоты выступает ион  $\text{HCO}_3^-$ . Поэтому при использовании уравнения (1-73) следует помнить, что анионом (А) служит ион  $\text{CO}_3^{2-}$ , а недиссоциированной частью кислоты — ион  $\text{HCO}_3^-$ . В этом случае в качестве константы  $K_{\text{HA}}$  используем вторую константу диссоциации угольной кислоты  $K_2 = 5,61 \cdot 10^{-11}$  при 298 К или  $\text{p}K_2 = 10,25$ . После этого можем написать:

$$\text{pH} = 10,25 + \lg(x/y).$$

Если  $x=y$ , то  $pH=10,25$ . Следовательно, отношение этих величин должно быть меньше единицы, т. е.

$$\lg(x/y) = 9,5 \cdot 10,25 = -0,75.$$

Отсюда  $x/y=0,178$ . Для определения  $x$  и  $y$  принимаем, что прибавление в приготовляемый раствор кислоты  $HCl$  или щелочи  $NaOH$  в количестве 0,1 моль/кг изменяет его  $pH$  на единицу (от 9 до 10). В таком случае мы можем составить следующие два уравнения:

$$\left. \begin{aligned} \text{а) } 9 &= 10,25 + \lg \frac{x-0,1}{y+0,1}; \\ \text{б) } 10 &= 10,25 + \lg \frac{x+0,1}{y-0,1}, \end{aligned} \right\} \quad (1-77)$$

так как прибавление кислоты уменьшает  $x$  и увеличивает  $y$ , а добавка средней соли этой кислоты действует в обратном порядке. Решив эти равенства, получим соответственно:

$$\text{а) } x = 56,2 \cdot 10^{-3}y + 105,62 \cdot 10^{-3};$$

$$\text{б) } x = 56,2 \cdot 10^{-3}y - 156,2 \cdot 10^{-3}.$$

При совместном решении этих уравнений найдем:

$$y = 0,515 \text{ моль/кг, или } 0,515 \cdot 84 = 43,4 \text{ г/кг; } x = 0,178 \cdot 0,515 = 0,0915 \text{ моль/кг, или } 0,0915 \cdot 108 = 9,85 \text{ г/кг.}$$

Концентрации этих веществ достаточно высоки, и для более точного определения  $pH$  следует учесть коэффициенты активности одно- и двухвалентных ионов. Ионная сила раствора, определенная по уравнению (1-2), равна  $\mu=0,745$ . Это достаточно высокое значение, и данными табл. 1-1 воспользоваться нельзя. В таком случае  $f$  можно определить по формуле (1-3).

Для одновалентных ионов получим:

$$\lg f_1 = \frac{0,509 \cdot 1^2 \sqrt{0,745}}{1 + \sqrt{0,795}} = -0,274,$$

а для  $CO_3^{2-}$

$$\lg f_2 = \frac{0,509 \cdot 2^2 \sqrt{0,745}}{1 + \sqrt{0,745}} = -0,735.$$

Отсюда  $f_1=0,532$  и  $f_2=0,185$ .

Значения  $pH$  определим по уравнению (1-73) с учетом коэффициентов активности:

$$pH - pK_2 + \lg \frac{x f_1 f_2}{y}; \quad (1-78)$$

$$pH = 10,25 + \lg \frac{0,0915 \cdot 0,532 \cdot 0,185}{0,515} \approx 8,4.$$

Как видим, более точный расчет показывает, что найденное выше отношение  $x/y=0,178$  не обеспечивает требуемого значения  $pH$ . Для достижения его необходимо, оставив прежние значения  $x=0,0915$  моль/кг, уменьшить  $y$ , определив его по уравнению (1-77), которое (при  $pH=9,5$ ) дает  $y=0,051$  моль/кг. Повторный расчет по уравнению (1-78) с учетом новых значений  $\mu$ ,  $f_{H^+}$  и  $f_{CO_3^{2-}}$

дает  $pH \approx 9,43$ . Этот пример показывает способ определения  $pH$  растворов с учетом коэффициентов активности путем последовательного приближения.

1-35. Заполненный конденсатом бак выводится в резерв. Для создания  $pH \geq 9,5$  в конденсат добавили  $Na_2CO_3$  до концентрации 80 мг/кг. Определить:

а)  $pH$  конденсата после добавления  $Na_2CO_3$ , если начальная концентрация  $CO_2$  в нем составляла 13 мг/кг;

б) количество  $CO_2$ , которое, будучи растворено в конденсате, понизит его  $pH$  на единицу против значения, найденного в п. «а».

Решение. После прибавления  $Na_2CO_3$  происходит связывание  $CO_2$ :



В результате этого в растворе будут присутствовать  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$ . Пользуясь приведенной реакцией, нетрудно подсчитать, что концентрация  $Na_2CO_3$  будет составлять 48,8 ( $0,46 \cdot 10^{-3}$ ), а  $NaHCO_3$  49,5 мг/кг ( $0,59 \cdot 10^{-3}$  моль/кг), тогда по уравнению (1-73)

$$pH = 10,25 + \lg 0,46/0,59 = 10,15.$$

Поскольку  $pH$  конденсата определяется отношением  $x/y$ , то, приравняв  $pH = 9,15$ , из уравнения (1-73)

$$9,15 = 10,25 + \lg x/y,$$

откуда, найдем, что  $x/y = 0,08$ .

В состоянии равновесия в растворе окажется  $(x - C_{уг})$ , моль/кг,  $Na_2CO_3$  и  $2C_{уг}$ , моль/кг,  $NaHCO_3$ , где  $C_{уг}$  — количество растворившейся  $CO_2$ . В таком случае можем написать равенство

$$(x - C_{уг})/2C_{уг} = 0,08,$$

решив которое, найдем  $C_{уг} = 0,65 \cdot 10^{-3}$  моль/кг или  $0,65 \cdot 10^{-3} \cdot 44 \cdot 10^3 = 28,6$  мг/кг. Итак, при растворении этого количества  $CO_2$   $pH$  конденсата снизится с 10,15 до 9,15.

## Глава вторая

### РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

#### 2-1. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ВОДЕ

Растворенные в воде газы можно разделить на две категории:

а) химически взаимодействующие как с водой, так и с некоторыми присутствующими в ней веществами — аммиак, углекислота;

б) химически не взаимодействующие с водой и содержащимися в ней примесями — азот, водород, кислород.

Растворимость химически не взаимодействующих газов определяется законом Генри

$$q_i = \alpha_i p_i, \quad (2-1)$$

где  $i$  — индекс газа;  $\alpha_i$  — коэффициент абсорбции;  $p_i$  — парциальное давление рассматриваемого газа над жидкостью.

Значение  $p_i$ , если оно неизвестно, можно определить из уравнения Менделеева — Клапейрона для идеальных газов, считая на 1 кг воздуха

$$p_i = \frac{C_i RT}{M_i v_i}, \quad (2-2)$$

где  $C_i$  — концентрация рассматриваемого газа, г/кг воздуха;  $v_i$  — удельный объем газа, л/кг;  $R$  — газовая постоянная, равная для данного случая 0,082 л·атм/(моль·К);  $M_i$  — молекулярная масса данного газа, г/моль;  $T$  — абсолютная температура, К.

Отсюда

$$q_i = \alpha_i \frac{C_i RT}{M_i v_i}. \quad (2-3)$$

Коэффициент распределения  $K_p$  в состоянии равновесия равен:

$$K_p = \frac{C_i \cdot 10^3}{q_i} = \frac{M_i v_i \cdot 10^3}{\alpha_i RT}. \quad (2-4)$$

**2-1. Определить равновесную концентрацию в воде кислорода в  $\text{CO}_2$  при контакте ее с атмосферой ( $t=293$  К,  $p=101,31$  кПа) с относительной влажностью 60%.**

**Решение.** Парциальное давление водяных паров  $p_{\text{в.п}}$  при 273 К и влажности 100% составляет 2,34 кПа, а при влажности 60% —  $0,6 \cdot 2,34 = 1,4$  кПа. Следовательно, давление сухого воздуха  $p_{\text{в.с}} = 101,31 - 1,34 = 99,94$  кПа.

Парциальное давление данного газа в смеси газов  $p_i$  можно определить и из соотношении

$$\frac{p_i}{p_0} = \frac{n_i}{n_0},$$

где  $p_0$  — общее давление смеси, равное сумме парциальных давлений

$$p_0 = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n;$$

$n_0$  — общее количество молей газов:

$$n_0 = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n.$$

Мольная доля кислорода в сухом воздухе  $n_{\text{O}_2} = 0,21$  (для идеальных газов мольная доля данного газа совпадает с его объемной долей), тогда  $p_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 99,94 = 21$  кПа, или  $21/101,31 = 0,207$ . Подставляя это значение в уравнение (2-1) и взяв для 293 К соответствующую  $\alpha_{\text{O}_2}$  (рис. 2-1 [8]), получаем  $q_{\text{O}_2} = 43 \cdot 0,207 = 8,9$  мг/кг.

Мольная доля  $\text{CO}_2$  в воздухе составляет 0,03%, и парциальное давление ее равно:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{749,6 \cdot 3,0 \cdot 10^{-4}}{760} = 2,96 \cdot 10^{-4},$$

а концентрация  $q_{\text{CO}_2} = 1,6 \cdot 10^3 \cdot 2,96 \cdot 10^{-4} = 0,47$  мг/кг.

Этот пример показывает, что содержащаяся в природных водах  $\text{CO}_2$  имеет своим источником не только воздух, но и биохимические процессы, так как концентрация ее в природных водах значительно выше.

2-2. В закрытый бак большой вместимости поступает обескислороженная вода с температурой 333 К и выше. Бак сообщается с атмосферой через вестовую трубу. Над уровнем воды в баке объем заполнен смесью насыщенного пара и воздуха.

Определить равновесную концентрацию кислорода в верхнем слое воды при разных ее температурах.

Решение. Расчет ведем по методике предыдущего примера. Результаты расчета сведены в табл. 2-1.

Опыт показывает, что такие концентрации кислорода в воде баков теплофикационных установок не наблюдаются. Это следует объяснить замедленным процессом растворения кислорода. Поэтому равновесие с газовой средой в баке достигается только в верхних слоях воды, если отсутствует ее перемешивание и длительность контакта воды с этой средой оказывается недостаточной.

2-3. Как видно из рис. 2-1, с ростом температуры коэффициент растворимости  $\alpha$  увеличивается. В связи с этим возникает вопрос, чему будет равна концентрация кислорода в котловой воде при

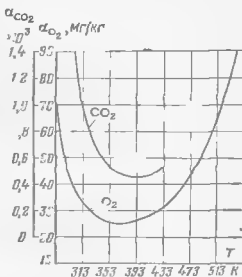


Рис. 2-1. Зависимость коэффициента абсорбции кислорода и углекислоты от температуры.

Таблица 2-1

Растворимость и индекс кислорода воздуха при разной температуре в присутствии водяного пара

| Т, К | Давление, $\cdot 10^3$ Па |      |           | $\alpha_{\text{O}_2}$ , мг/кг | Растворимость, мг/кг |
|------|---------------------------|------|-----------|-------------------------------|----------------------|
|      | воздуха                   | пара | кислорода |                               |                      |
| 313  | 93                        | 7,9  | 19,5      | 33                            | 6,45                 |
| 323  | 89                        | 12,0 | 18,7      | 30                            | 5,65                 |
| 333  | 80,5                      | 19,7 | 16,9      | 28                            | 4,7                  |
| 343  | 69                        | 30,7 | 14,5      | 26                            | 3,8                  |
| 353  | 53                        | 46,5 | 11,1      | 25                            | 2,76                 |
| 363  | 30,8                      | 69,2 | 6,5       | 21,5                          | 1,58                 |

питании барабанных котлов недеаэрированной водой. Определить концентрацию кислорода в котловой воде при разных давлениях и равновесном состоянии, если концентрация кислорода  $C_{O_2}$  в питательной воде равна 6 мг/кг.

Решение. В данном случае воспользоваться рис. 2-1 нельзя, так как  $p_i$  и  $C_i$  не известны и не могут быть определены. Поэтому для решения поставленной задачи используем выражение (2-4) для коэффициента распределения  $K_p$  кислорода между жидкой и паровой фазами, приняв  $M=32$  и  $R=0,082$ . Результаты расчета сведены в табл. 2-2.

Таблица 2-2

Коэффициент распределения кислорода  
в котле при разном давлении

| $p_0$ , МПа | Температура насыщения, К | Удельный объем газа $v$ , л/кг | Коэффициент абсорбции $\alpha_{O_2}$ | Коэффициент распределения $\cdot 10^{-3}$ |
|-------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------|
| 0,2         | 416                      | 617                            | 27,5                                 | 22                                        |
| 0,5         | 431                      | 321                            | 30,5                                 | 9,3                                       |
| 1,0         | 456                      | 181                            | 35,5                                 | 4,4                                       |
| 1,5         | 473                      | 126                            | 42,5                                 | 2,5                                       |
| 2,0         | 487                      | 97                             | 49                                   | 1,5                                       |
| 3,0         | 508                      | 66                             | 61,5                                 | 0,83                                      |
| 4,0         | 425                      | 51                             | 72                                   | 0,53                                      |

Так как

$$K_p = \left( \frac{C_p}{C_{ж}} \right)_{O_2} \quad \text{и} \quad C_p + C_{ж} = C_{п.в.},$$

то, решив эти равенства совместно относительно  $C_{ж}$ , найдем

$$C_{ж} = C_{п.в.} / (K_p + 1),$$

где  $C_p$ ,  $C_{ж}$ ,  $C_{п.в.}$  — концентрация кислорода соответственно в паре, котловой и питательной воде.

Подставив в уравнение (2-4) приведенные данные, получим:

|                           |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $p_0$ , МПа . . . . .     | 0,20 | 0,50 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,30 | 0,4  |
| $C_{ж}$ , мг/кг . . . . . | 0,3  | 0,6  | 1,4  | 2,5  | 4,0  | 7,5  | 11,5 |

Из этих данных (хотя они и получены без учета некоторых условий) можно сделать следующие выводы. В котле происходит глубокая деаэрация питательной воды. Концентрация кислорода в котловой воде зависит от его содержания в питательной воде. Степень деаэрации зависит от давления в деаэраторе.

## 2.2. РАСТВОРИМОСТЬ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

При выпадении в осадок какого-либо труднорастворимого вещества с течением времени устанавливается динамическое равновесие между осадком и раствором. Оно характеризуется постоянством концентрации этого вещества в растворе при данной температуре. Произведение активностей ионов труднорастворимого вещества также постоянно для данной температуры и называется произведением растворимостей ПР. Для бинарных электролитов КА оно будет определяться выражением

$$ПР_1 = a_K a_A = f_1^2 C_K C_A, \quad (2-5)$$

где  $a_K$ ,  $a_A$  — активности ионов, г-ион/кг;  $f_1$  — коэффициент активности однозарядных ионов;  $C_K$ ,  $C_A$  — концентрации ионов, г-ион/кг.

Для бинарных веществ растворимость, моль/кг, равна концентрации ионов, т. е.

$$S_1 = C_K = C_A = \frac{1}{f_1} \sqrt{ПР_1}.$$

Для веществ типа  $K_2A$  равенство (2-5) будет иметь вид:

$$ПР_2 = C_K^2 C_A f_1^2 f_2, \quad (2-6)$$

где  $f_2$  — коэффициент активности для двухзарядных ионов.

Растворимость этого вещества равна концентрации аниона:

$$S_2 = C_A, \text{ тогда } C_K = 2C_A = 2S_2$$

и, следовательно,

$$ПР_2 = (2S_2)^2 S_2 f_1^2 f_2, \quad (2-7)$$

или

$$S_2 = C_A = \sqrt[3]{\frac{ПР_2}{4f_1^2 f_2}}. \quad (2-8)$$

Эти же соотношения справедливы и для соединений типа  $KA_2$ , если в них катион и анион поменять местами.

Для соединений типа  $K_3A$  можем также написать:

$$C_K = 3C_A = 3S_3$$

■

$$ПР_3 = (3S_3)^3 S_3 f_1^3 f_3. \quad (2-9)$$

Отсюда

$$S_3 = C_A = \sqrt[4]{\frac{ПР_3}{27f_1^3 f_3}}. \quad (2-9a)$$

Для веществ типа  $K_m A_n$

$$a^m_K a^n_A = f^m_K C^m_K f^n_A C^n_A = \text{ПР}_m.$$

В этом случае

$$S_m = C_K/m = C_A/n$$

и

$$C_K = \frac{m}{n} C_A; \quad C_A = \frac{n}{m} C_K.$$

Отсюда

$$S_m = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_m}{f^m_K f^n_A n^m m^n}}; \quad (2-10)$$

$$C_A = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_m m^n}{f^m_K f^n_A n^m}}; \quad (2-11)$$

$$C_K = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_m m^n}{f^m_K f^n_A n^m}}. \quad (2-12)$$

#### ПРИМЕРЫ

2-4. Определить жесткость воды, содержащей  $\text{CaCO}_3$  в количестве, отвечающем равенству

$$a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} = f_2^2 C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{CO}_3^{2-}} = \text{ПР}_{\text{CaCO}_3}.$$

Решение. Так как  $C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{CO}_3^{2-}}$ , то

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}}{f_2^2}}, \quad (2-13)$$

и жесткость, мг-экв/кг, равна:

$$Ж_0 = \frac{40 C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^3}{20}.$$

Для  $298 \text{ К}$   $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ , тогда, приняв  $f_2 = 1,0$ , получим:

$$S_{\text{CaCO}_3} = C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{CO}_3^{2-}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 0,69 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}.$$

Как следует из табл. 1-1, при этой концентрации соли действительно  $f_2 = 1,0$ . Следовательно,

$$Ж_0 = \frac{40 \cdot 0,69 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3}{20} \approx 0,14 \text{ мг-экв/кг};$$

$$S_{\text{CaCO}_3} = 0,69 \cdot 10^{-4} \cdot 100 \cdot 10^3 = 6,9 \text{ мг/кг}.$$



2-5. Определять жесткость содоизвесткованной воды, обусловленную  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при следующем ее составе, мг-экв/кг:

$$C_{\text{Na}^+} = 9,0; \quad C_{\text{Cl}^-} = 5,0; \quad C_{\text{SO}_4^{2-}} = 3,5; \quad C_{\text{CO}_3^{2-}} = 1,0; \quad C_{\text{OH}^-} = 0,5.$$

Решение. Для воды такого состава необходимо учесть коэффициент активности, для отыскания которого находим вначале ионную силу раствора

$$\mu = \frac{1}{2} \left( 5 \cdot 1^2 + \frac{3,5}{2} \cdot 2^2 + 9 \cdot 1^2 + \frac{1}{2} \cdot 2^2 + 0,5 \cdot 1^2 \right) \cdot 10^{-3} = 1,175 \cdot 10^{-3}.$$

Этому значению  $\mu$  по табл. 1-1 соответствует  $f_2 \approx 0,62$ . Для нахождения  $C_{\text{Ca}^{2+}}$  мы не можем воспользоваться уравнением (2-13), так как  $C_{\text{Ca}^{2+}} \neq C_{\text{CO}_3^{2-}}$ . Для этого случая концентрацию кальция находим из соотношения

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}}{f_2^2 C_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (2-14)$$

По условию  $C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/кг, тогда

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{0,62^2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} = 2,52 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/кг}$$

$$Ж_{\text{Ca}} = \frac{2,52 \cdot 10^{-6} \cdot 40 \cdot 10^3}{20} \approx 0,05 \text{ мг-экв/кг.}$$

Если бы концентрация  $\text{CO}_3^{2-}$  соответствовала условиям примера 2-4, т. е. была равной  $0,69 \cdot 10^{-4}$  г-ион/кг, то жесткость воды составила бы по уравнению (2-13) 0,36 мг-экв/кг. Следовательно, увеличение концентрации одноименного иона (в данном случае  $\text{CO}_3^{2-}$ ) изменяет содержание в пробе другого иона ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

Остаточная концентрация магния равна:

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{f_2^2 f_2^2 C_{\text{OH}^-}^2} = \frac{5,5 \cdot 10^{-18}}{0,89^2 \cdot 0,62 \cdot 0,5^2 \cdot 10^{-6}} = 0,45 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/кг.}$$

По условию  $C_{\text{OH}^-} = 0,5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/кг, тогда

$$Ж_{\text{Mg}} = \frac{0,45 \cdot 10^{-4} \cdot 24 \cdot 10^3}{12} = 0,09 \text{ мг-экв/кг.}$$

Таким образом, теоретически общая жесткость пзвесткованной воды для приведенных условий равна 0,14 мг-экв/кг, в то время как в действительности на реальных установках она составляет 0,3 мг-экв/кг. что объясняется пересыщением воды  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и другими явлениями.

2-6. Определить карбонатную щелочность известкованной воды, получающейся из исходной воды следующего состава, мг-экв/кг: жесткость кальциевая 3,6; магниевая 1,1; щелочность общая  $\Sigma_{\text{о}} = 3,1$ ; концентрация ионов, мг/кг:

$$C_{\text{Cl}^-} = 105; C_{\text{SO}_4^{2-}} = 120; C_{\text{Na}^+} = 69; C_{\text{CO}_2} = 10 \text{ мг/кг};$$

Расчет следует произвести для двух режимов известкования (без коагуляции) — гидратного и карбонатного.

Решение. По первому режиму количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , мг-экв/кг, рассчитывают с учетом магния, т. е.

$$R'_{\text{из}} = \Sigma_{\text{о}} + \mathcal{K}_{\text{Mg}} + \mathcal{K}_{\text{CO}_2} + \alpha_{\text{н}}$$

Следовательно, в этом режиме магний удаляется из воды и заменяется кальцием.

По второму режиму количество извести дается только на ион  $\text{HCO}_3^-$ , т. е.

$$R''_{\text{из}} = \Sigma_{\text{о}} + \mathcal{K}_{\text{CO}_2} + \alpha_{\text{н}}$$

где  $\mathcal{K}_{\text{CO}_2}$  — концентрация свободной  $\text{CO}_2$ ,  $\xi$ равная для данного случая

$10/22 \approx 0,45$  мг-экв/кг;  $\alpha_{\text{н}}$  — избыток  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , принимаем 0,3.

Концентрация кальция, мг-экв/кг, в известкованной воде равна: для первого режима

$$C'_{\text{Ca}^{2+}} = \mathcal{K}_{\text{Ca}} - \Sigma_{\text{о}} + \mathcal{K}_{\text{Mg}} + \alpha_{\text{н}} = 3,6 - 3,1 + 1,1 + 0,3 = 1,9;$$

для второго режима

$$C'_{\text{Ca}^{2+}} = \mathcal{K}_{\text{Ca}} - \Sigma_{\text{о}} + \alpha_{\text{н}} = 3,6 - 3,1 + 0,3 = 0,8.$$

Ионная сила известкованной воды  $\xi$ равна:

$$\mu = \frac{1}{2} \left( \frac{105}{35,5} 1^2 + \frac{120}{96} 2^2 + \frac{69}{23} 1^2 + \frac{1,9}{2} 2^2 \right) \cdot 10^{-3} = 7,38 \cdot 10^{-3},$$

чему соответствует  $f_2 = 0,68$ , тогда по уравнению (2-14) найдем (для 298 К):

$$C'_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{4,8 \cdot 10^{-3}}{0,62^2 \cdot 0,95 \cdot 10^{-3}} = 1,09 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/кг},$$

или  $1,09 \cdot 2 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3 \approx 0,022$  мг-экв/кг;

$$C''_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{4,8 \cdot 10^{-3}}{0,62^2 \cdot 0,4 \cdot 10^{-3}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/кг},$$

или 0,052 мг-экв/кг.

Таким образом, в идеальных условиях карбонатная щелочность известкованной воды не должна была бы превышать 0,06—0,07 мг-экв/кг. В действительности же на промышленных установках (при аналогичных условиях) она составляет 0,5—0,6 мг-экв/кг. Как результат этого нередко имеют место отложения  $\text{CaCO}_3$  по пути течения известкованной воды, в том числе и на механических фильтрах. Одним из способов борьбы с этим явлением является подкисле-

нве известкованной воды, которое требует, однако, тонкого и надежного дозирования кислоты.

2-7. Прямоточный котел-утилизатор с давлением пара 3,9 МПа должен питаться водой следующего состава, мг-экв/кг: жесткость кальциевая 10,0; магниевая 15,0; щелочность карбонатная не более 400; гидратная не более 200; концентрация ионов, мг/кг:

$$C_{\text{Cl}^-} = 302,0; \quad C_{\text{SO}_4^{2-}} = 202,0; \quad C_{\text{NO}_3^-} = 35,4; \quad C_{\text{Na}^+} = 294.$$

Котельный агрегат вырабатывает насыщенный пар с влажностью 20%. В связи с этим возникают следующие два вопроса:

1. Будет ли выпадать в котле  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{CaSO}_4$ ?
2. Нужно ли вести фосфатирование питательной воды?

**Решение.** Произведение растворимости при 523 К для указанных соединений равно:

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 4,12 \cdot 10^{-9}, \quad \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 0,38 \cdot 10^{-7}.$$

Наиболее вероятным местом выпадения этих веществ является выходная зона котла, где котловая вода упаривается в 5 раз.

Ионная сила раствора равна.

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \left( \frac{302}{35,5} \cdot 1^2 + \frac{202}{96} \cdot 2^2 + \frac{294}{23} \cdot 1^2 + \frac{35,4}{62} \cdot 1^2 \right) 5 \cdot 10^{-3} = \\ &= 76,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг.} \end{aligned}$$

По табл. 1-1 находим интерполяцией  $f_2 \approx 0,38$ . Выпадение в осадок  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$  не произойдет, если произведение действительных концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  будет меньше или равно произведению растворимости, приведенному выше для  $t = 523 \text{ К}$ . Действительные концентрации накипеобразующих ионов будут равны:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \cdot 5}{40} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/кг;}$$

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{400 \cdot 10^{-3} \cdot 30 \cdot 5}{60} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/кг;}$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{202 \cdot 46 \cdot 10^{-3} \cdot 5}{96} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/кг,}$$

тогда

$$f_2^2 C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{CO}_3^{2-}} = 3,6 \cdot 10^{-6} < 4,12 \cdot 10^{-9};$$

$$f_2^2 C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,8 \cdot 10^{-6} < 3,8 \cdot 10^{-7},$$

и, следовательно, выпадение в котле  $\text{CaCO}_3$  мало вероятно а  $\text{CaSO}_4$  — невозможно. В этих условиях фосфатирование питательной воды для рассматриваемого случая нецелесообразно и даже вредно, если ввод фосфатов будет вызывать выпадение гидроксипапатита или фосфорита.

### 2.3. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

При определении малых концентраций растворенных веществ наряду с другими применяется и кондуктометрический способ, использующий зависимость электропроводности данного раствора от концентрации электролита. В основе этого способа лежат приводимые ниже соотношения, использование которых в эксплуатационной практике нередко является необходимым для получения расчетным путем требуемых данных или интересующей информации.

Электросопротивление  $R_x$  проводников прохождению тока определяется известной формулой:

$$R_x = \rho \frac{L}{S} = \frac{L}{\kappa S}, \quad (2-15)$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление, Ом·см;  $\kappa$  — удельная электропроводность, равная  $1/\rho$ , Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;  $L$ ,  $S$  — длина, см, и площадь сечения проводника, см<sup>2</sup>.

Кроме удельной, различают еще эквивалентную электропроводность  $\lambda$ , характеризующую проводящую способность всех ионов, образующихся из одного эквивалента электролита в данном растворе. С разбавлением раствора  $\lambda$  увеличивается и достигает предельного значения, которое называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении  $\lambda_0$ , Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·г-экв<sup>-1</sup>. Если раствор содержит  $\eta$ , г-экв/см<sup>3</sup>, растворенного вещества, то

$$\kappa = \eta \lambda_0. \quad (2-16)$$

Обозначив концентрацию вещества через  $C$ , мг/л, можем написать:

$$C = \eta \mathcal{E} \cdot 10^3,$$

где  $\mathcal{E}$  — эквивалентная масса.

Отсюда

$$\eta = \frac{C}{\mathcal{E} \cdot 10^3}.$$

Подставив это значение в уравнение (2-16), получим:

$$\kappa = \frac{C \lambda_0}{\mathcal{E} \cdot 10^3}. \quad (2-16a)$$

Электропроводность воды может обуславливаться не только ионизированными в растворе солями, но и раство-

ренными газами  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , образующими ионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , что, естественно, вносит искажения в результаты измерения солесодержания чистой воды. Для таких вод, содержащих указанные газы, удельную электропроводность можно подсчитать по формуле

$$\kappa = \sum \eta_i l_i, \quad (2-166)$$

где  $l_i$  — подвижность  $i$ -го иона,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ .

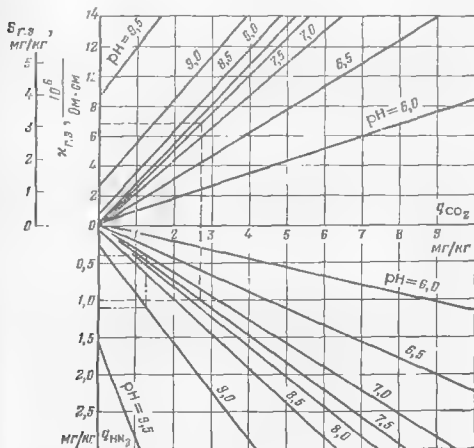


Рис. 2-2. Зависимость между  $q_{\text{NH}_3}$ ,  $q_{\text{CO}_2}$ , pH и  $\kappa$ .

Для следующих ионов подвижности при бесконечном разбавлении  $l_0$  при  $t=298 \text{ K}$  имеют следующие значения [9]:

| $\text{H}^+$ | $\text{HCO}_3^-$ | $1/2 \text{CO}_3^{2-}$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{OH}^-$ | $\text{Na}^+$ | $\text{Cl}^-$ |
|--------------|------------------|------------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| 349,7        | 44,5             | 72                     | 73,4            | 200,0         | 50,1          | 76,32         |

На рис. 2-2 [9] представлен график, позволяющий находить концентрацию  $q_{\text{CO}_2}$  и  $\kappa$  по значению  $q_{\text{NH}_3}$  и pH конденсата или новое значение  $q_{\text{NH}_3}$  по новому pH.

Соответствующая концентрация  $\text{NaCl}$  ( $S_{\text{NaCl}}$ ), мг/кг, может быть определена из равенства

$$\kappa_{\text{NaCl}} = \eta_{\text{NaCl}} (I_{\text{Na}^+} + I_{\text{Cl}^-}) = \frac{S_{\text{NaCl}}}{58,5} \cdot 10^{-6} (50,1 + 76,32) = \\ = 2,16 \cdot 10^{-6} S_{\text{NaCl}}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1},$$

откуда

$$S_{\text{NaCl}} = \frac{\kappa}{2,16} \cdot 10^6. \quad (2-17)$$

Солеосодержание  $S_{\text{NaCl}}$  является условным, оно определяется нередко для внесения исправлений в показания солемеров, градуированных в мг/л по  $\text{NaCl}$ .

#### ПРИМЕРЫ

2-8. Определить удельную электропроводность  $\kappa$  и электросопротивление чистой воды.

Решение. Обозначив концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  через  $C'$ , г-ион/л, и используя выражение (2-16), найдем:  $\eta = C'/10^3$ ;  $\kappa = C'\lambda_0/10^3$ . Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении  $\lambda_0$  равна сумме ионных электропроводностей  $\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-$ , тогда

$$\kappa = \frac{C'(\lambda_+ + \lambda_-)}{10^3}, \quad (2-18)$$

где концентрация  $C' = C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w}$  и значения  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  зависят от температуры:  $\lambda_{\pm} = \lambda_{0,\pm} [1 + \alpha_{\lambda}(t - 291)]$ . При 291 К  $\lambda_{0,+} = 315,2$  и  $\lambda_{0,-} = 173,8$ ;  $\alpha_{\lambda}^{\text{H}} = 1,57 \cdot 10^{-2}$  и  $\alpha_{\lambda}^{\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ . Используя значения  $\alpha_{\lambda}$ , можно найти значения  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  и вычислить  $\kappa$ . Результаты расчетов сведены в табл. 2-3.

Таблица 2-3

Значение ионных и удельной электропроводностей и электросопротивления чистой воды при разных температурах

| t, К | $K_w \cdot 10^{14}$ | $\lambda_{\text{H}^+}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ | $\lambda_{\text{OH}^-}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ | $\kappa \cdot 10^6, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\rho \cdot 10^6, \text{ Ом} \cdot \text{см}$ |
|------|---------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 283  | 0,36                | 275                                                       | 151                                                        | 0,026                                                     | 38,5                                          |
| 291  | 0,74                | 315,2                                                     | 173,8                                                      | 0,04                                                      | 25                                            |
| 293  | 0,86                | 324                                                       | 182                                                        | 0,047                                                     | 21,3                                          |
| 295  | 1,0                 | 334                                                       | 189                                                        | 0,052                                                     | 19,3                                          |
| 298  | 1,27                | 349,8                                                     | 198,0                                                      | 0,0498                                                    | 18,2                                          |

2-9. Столб конденсата высотой 30 см и диаметром 1 см имеет электросопротивление  $2,5 \cdot 10^6$  Ом. Определить солеосодержание этого конденсата в пересчете на  $\text{NaCl}$  и удельное электросопротивление  $\rho$ .

Решение. Для разбавленных растворов (типа конденсатов) можно использовать выражения (2-15) и (2-16а) и написать:

$$R_2 = \frac{L\vartheta \cdot 10^9}{SC\lambda_0},$$

откуда

$$C = \frac{L\vartheta \cdot 10^9}{SR_2\lambda_0} = \frac{L\vartheta}{SR'_2\lambda_0}, \quad (2-19)$$

где  $R'_2 = R_2/10^9$  МОм.

Для растворов NaCl при 291 К  $\lambda_0 = 108,4$ , а  $\vartheta = 58,5$ . Тогда

$$C = \frac{30 \cdot 58,5}{0,785 \cdot 2,5 \cdot 108,4} = 8,35 \text{ мг/л.}$$

Из уравнения (2-15) найдем:

$$\rho = \frac{SR_2}{L} = \frac{0,784 \cdot 2,5 \cdot 10^9}{30} = 6,54 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см.}$$

Если в уравнение (2-9) подставить значение  $R_2$ , определяемое формулой (2-15), получим:

$$C = \frac{\vartheta \cdot 10^9}{\rho\lambda_0} = \frac{\vartheta}{\rho'\lambda_0}. \quad (2-20)$$

Эта формула позволяет с достаточной для практики точностью быстро определить солесодержание разбавленного раствора, если известно  $\rho$ .

Значение  $C$  нередко выражают в виде концентрации какого-либо вещества, чаще всего NaCl. В этом случае солесодержание является условным  $C_y$ . Следовательно, в пересчете на NaCl  $C_y$  будет равно:

$$C_y = 58,5/108,4\rho' = 0,54/\rho' = 0,54\text{ж}, \quad (2-20а)$$

где  $\rho'$  — удельное сопротивление, МОм·см.

Электросопротивление раствора  $R_2$  пропорционально удельному сопротивлению:

$$R_2 = k\rho,$$

где  $k$  — постоянная датчика, зависящая только от геометрии электролитической ячейки.

Поэтому, измерив  $R_2$  и зная  $k$ , можно найти  $\rho$ . Значение  $k$  может быть определено и расчетом для датчиков следующих простейших конфигураций.

Ячейка, ограниченная двумя концентрическими сферами с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ :

$$k = \frac{r_2 - r_1}{4\pi r_1 r_2}.$$

Ячейка, ограниченная двумя коаксиальными цилиндрами-электродами радиусами  $r_1$  и  $r_2$  длиной  $l$ :  $k = \ln(r_2/r_1)/(2\pi l)$ .

Параллелепипед с расстоянием между электродами  $l$  и площадью электродов  $S_{\text{пл}}$ :  $k = l/S_{\text{пл}}$ .

Электроды — два шара радиусами  $r_1$  и  $r_2$ , находящиеся в неограниченной жидкости на расстоянии  $l$  ( $r_1 \ll l \gg r_2$ ):

$$k = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{r_1}{l} \right).$$

Электроды — два цилиндра радиусами  $r$ , длиной  $L$ , находящиеся в неограниченном объеме жидкости на расстоянии  $l$  ( $L \gg l$ ):

$$k = \ln(l/r)/(\pi L).$$

2-10. В отобранной пробе конденсата, охлажденной до 298 К, анализом было определено, мкг/кг:

$$C_{\text{Na}^+} = 60; C_{\text{Cl}^-} = 46,3; C_{\text{SO}_4^{2-}} = 62,5; C_{\text{CO}_2} = 5000.$$

Найти удельную электропроводность этого конденсата, в том числе обусловленную  $\text{CO}_2$ .

Решение. Комбинируя ионы, найдем, что в данной пробе растворено:  $\text{NaCl}$  — 76,5 и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — 92,0 мкг/кг, а общая концентрация солей составляет 168,5 мкг/кг, т. е. 45,4%  $\text{NaCl}$  и 54,6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Как показывает опыт, если общая концентрация раствора  $\leq 2$  — 3 г/кг, расчет проводимости смеси электролитов может производиться (с точностью до 10%) по формуле

$$\kappa_{\text{см}}(x_1x_1 + x_2x_2 + \dots + x_nx_n) \cdot 10^{-3}, \quad (2-21)$$

где  $\kappa_{\text{см}}$ ,  $x_i$  — удельная электропроводность соответственно смеси солей и раствора каждой из солей, присутствующих в смеси, при концентрации ее, равной общей концентрации смеси;  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_n$  — процентное (массовое) содержание компонентов смеси.

Следовательно, в нашем случае

$$\kappa_{\text{см}} = 0,454\kappa_{\text{NaCl}} + 0,546\kappa_{\text{Na}_2\text{SO}_4}.$$

Для конденсата применимо выражение (2-20), тогда

$$\kappa_{\text{NaCl}} = \frac{\lambda_0 C \cdot 10^{-3}}{\vartheta} = \frac{108,4 \cdot 0,163}{58,5 \cdot 10^3} = 0,310 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1};$$

$$\kappa_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{111,16 \cdot 0,163}{71,0 \cdot 10^3} = 0,275 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

■

$$\kappa_{\text{см}}^{291} = (0,454 \cdot 0,31 + 0,546 \cdot 0,275) \cdot 10^{-6} = 0,29 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

При 298 К

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{см}}^{298} &= \kappa_{\text{см}}^{291} [1 + \alpha_\lambda (t - 291)] = \\ &= 0,29 \cdot 10^{-6} [1 + 0,0230(298 - 291)] = 0,34 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}. \end{aligned}$$

В пределах от 273 до 303 К значение  $\alpha_\lambda$  можно принять для солей 0,023, кислот 0,017, щелочей 0,019.

Этот пример можно решить и другим путем, используя формулу (2-18). Подставив в нее концентрацию ионов,  $\gamma$ -ион/л,

$$C_{\text{Na}^+} = 2 \cdot 62 \cdot 10^{-3}; C_{\text{Cl}^-} = 1,31 \cdot 10^{-2}; 1/2 C_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,31 \cdot 10^{-2}$$



и их подвижности,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ,  $\lambda_{\text{Na}^+} = 52$ ;  $\lambda_{\text{Cl}} = 79$ ;  $0,5\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 83$ ,

получим;

$$\kappa_{\text{см}}^{298} = \frac{(2,62 \cdot 52 + 1,31 \cdot 79 + 1,31 \cdot 83)}{10} \cdot 10^{-6} = 0,35 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Электропроводность, обусловленную присутствием в пробе  $\text{CO}_2$ , с достаточной для практики точностью можно определить по формуле [10]

$$\kappa_{\text{CO}_2}^{291} = 0,96 \sqrt{C_{\text{CO}_2}} \cdot 10^{-6}, \quad (2-22)$$

где  $C_{\text{CO}_2}$  — массовая концентрация  $\text{CO}_2$  в растворе, мг/кг

Подставив  $C_{\text{CO}_2} = 5,0$ , получим  $\kappa_{\text{CO}_2}^{291} = 2,16 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а при 298 К

$$\kappa_{\text{CO}_2}^{298} = 2,16 \cdot 10^{-6} [1 + 0,0170(298 - 291)] = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Общая электропроводность раствора

$$\kappa_0^{298} = \kappa_{\text{см}}^{298} + \kappa_{\text{CO}_2}^{298} = 3,74 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Этот пример показывает, что присутствие в конденсате  $\text{CO}_2$  сильно искажает результаты кондуктометрических измерений. Поэтому при измерении электропроводности разбавленных растворов и конденсатов следует предварительно удалить растворенную  $\text{CO}_2$  кипячением.

2-11. В отобранной пробе конденсата анализом были определены концентрации следующих веществ, мг/кг:  $C_{\text{Na}^+} = 1,2$ ;  $C_{\text{Cl}^-} = 1,85$ ;  $C_{\text{NH}_3} = 1,0$ . Определить удельную электропроводность раствора при температуре пробы 296 К.

Решение. Концентрация  $\text{NaCl}$  составляет 3,05 мг/кг, тогда

$$\kappa_{\text{NaCl}}^{291} = \frac{108,4 \cdot 3,05 \cdot 10^{-6}}{58,5} = 5,65 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Электропроводность, обусловленная присутствием в конденсате  $\text{NH}_4\text{OH}$ , определяется по формуле [10]

$$\kappa_{\text{NH}_3}^{291} = [7,56 \sqrt{C_{\text{NH}_3}} + 0,073 - 2,05] \cdot 10^{-6}.$$

Подставив  $C_{\text{NH}_3} = 1$  мг/кг, получим  $\kappa_{\text{NH}_3}^{291} = 5,75 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

После пересчета на  $t = 298$  К ( $\alpha_{\lambda}^{\text{NH}_3} = 0,0193$ ,  $\alpha_{\lambda}^{\text{NaCl}} = 0,0226$ )

получим:  $\kappa_{\text{NaCl}}^{298} = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $\kappa_{\text{NH}_3}^{298} = 6,55 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Из расчета следует, что наличие аммиака в пробе конденсата вносит сильное искажение в результаты определения электропроводности. На практике аммиак перед измерением электропроводности удаляется кипячением или Н-катионированием (в последнем случае в результаты измерения вносится поправка на повышенную проводимость иона  $\text{H}^+$ ).

2-12. Определить концентрацию углекислоты, растворенной в конденсате, и электропроводность конденсата, содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , если концентрация  $\text{NH}_3$  составляет 1000 мг/кг и  $\text{pH}=7,5$

Решение. Расчет ведем с использованием рис 2-2. На оси ординат находим точку, соответствующую концентрации аммиака  $q_{\text{NH}_3}$ , равной 1 мг/кг, от нее ведем горизонталь до пересечения с прямой, соответствующей  $\text{pH}=7,5$ . Отсюда прокладываем вертикаль также до пересечения с прямой  $\text{pH}=7,5$ , после чего по горизонтали слева на ординате находим значение электропроводности.

Пересечение вертикали с осью  $q'_{\text{CO}_2}$  дает концентрацию углекислоты. Следуя этой схеме расчета, находим  $C_{\text{CO}_2}=2,7$  мг/кг,  $\kappa=6,85 \cdot 10^{-8}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ . Соответствующее этому значению условное солесодержание по NaCl составляет 3,17 мг/кг. Характеризуемое этими данными качество конденсата — весьма посредственное.

## Глава третья

### ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

#### 3-1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Содержание вещества в определенном объеме или массовом количестве раствора называется его концентрацией. Способы выражения концентрации растворов могут быть различными, в водоподготовке наиболее часто применяются следующие.

Проценты по массе  $C_{\text{м}}$ , %, которые показывают массу вещества в 100 единицах массы раствора:

$$C_{\text{м}} = \frac{q_{\text{в}}}{V_{\text{р}} 10^3} \cdot 100, \quad (3-1)$$

где  $V$  — объем раствора, л;  $q_{\text{в}}$  — масса вещества, растворенного в объеме  $V$ , г;  $\rho_{\text{р}}$  — плотность раствора, г/см $^3$ .

Объемная концентрация  $C_{\text{о}}$ , г/л, показывает содержание вещества в единице объема раствора. Объемная концентрация может быть определена по формуле

$$C_{\text{о}} = q_{\text{в}} / V. \quad (3-2)$$

Молярная концентрация  $C_{\text{мл}}$ , гмоль/л, показывает количество грамм-молей данного вещества, растворенного в литре раствора. Для вычисления  $C_{\text{мл}}$  необходимо количество граммов находящегося в литре вещества разделить на молекулярную массу  $M$  этого вещества.

$$C_{\text{мл}} = C_{\text{о}} / M = q_{\text{в}} / (VM). \quad (3-3)$$

В водоподготовке чаще концентрацию веществ, содержащихся в природных водах, конденсатах и паре, выражают количеством миллиграмм (микрограмм)-эк-

вивалентов в килограмме раствора. Так как эти воды являются разбавленными растворами, то практически численные значения мг-экв/л и мг-экв/кг одинаковы. Эквивалентом  $\mathcal{E}$  данного вещества называется количество его массы, соответствующее в данной реакции единице валентности, т. е. одному атому водорода или другого одновалентного элемента. Для определения значения  $\mathcal{E}$  необходимо молекулярную массу вещества разделить на его валентность в данной реакции:

$$\mathcal{E} = M/n. \quad (3-4)$$

Значение эквивалента, как правило, не является постоянным числом, так как зависит от типа реакции. Таким образом, чтобы выразить концентрацию раствора, например, в миллиграмм-эквивалентах на литр, необходимо количество растворенного в литре раствора вещества, выраженное в миллиграммах, разделить на его эквивалентную массу:

$$C_{\bullet} = \frac{C_0 \cdot 10^3}{\mathcal{E}} = \frac{q_n \cdot 10^3}{V \mathcal{E}}. \quad (3-5)$$

Поскольку в системе СИ основной единицей является килограмм, а также если учитывать, что концентрация веществ в паре котлов относится к килограмму, в дальнейшем концентрации водных растворов будут относиться также и к килограмму. Для разбавленных водных растворов, к которым относятся и многие природные воды, отнесение результатов к килограмму или литру не вносит существенных неточностей в технические расчеты. Однако в практике химических лабораторий или при других точных расчетах их результаты следует относить к литру или вводить в расчет плотность раствора при отнесении к килограмму.

### 3-2. ЖЕСТКОСТЬ

Жесткостью называется суммарное количество содержащихся в воде катионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  и магния  $\text{Mg}^{2+}$ , выраженное в миллиграмм-эквивалентах в килограмме или литре или микрограмм-эквивалентах в килограмме или литре. Для измерения малых значений жесткости, которыми обладают конденсат, дистиллят, питательная вода паровых котлов и катионированная вода, применяется микрограмм-эквивалент в литре.

По отношению между общей жесткостью воды  $J_0$  и концентрацией в ней ионов  $\text{HCO}_3^-$  природные воды можно разделить на две группы: для одной  $J_0 \approx C_{\text{HCO}_3^-}$ , для другой  $J_0 < C_{\text{HCO}_3^-}$ . В водах первой группы различают жесткость общую  $J_0$ , карбонатную  $J_k = C_{\text{HCO}_3^-}$ , некарбонатную  $J_{\text{нк}}$ , кальциевую  $J_{\text{Ca}}$  и магниевую  $J_{\text{Mg}}$ . Между ними существует следующая зависимость:

$$J_0 = J_k + J_{\text{нк}} = J_{\text{Ca}} + J_{\text{Mg}}.$$

Для вод второй группы, которые называются щелочными, понятие карбонатной и некарбонатной жесткости теряет смысл, поскольку  $C_{\text{HCO}_3^-} > J_0$ . Для этих вод

следует различать жесткость общую, кальциевую и магниевую, а также щелочность. При расчетах процессов умягчения воды осадителями внутри и вне котла, а также других процессов водосработки для щелочных вод следует условно принимать  $J_k = J_0$ ;  $J_{\text{нк}} = 0$ , учитывая избыточную концентрацию ионов  $\text{HCO}_3^-$ .

Мягкие воды (умягченная, питательная, конденсат и др.) обладают лишь общей или остаточной жесткостью  $J_0$ . Следует обратить внимание на то, что присутствие в воде соединенный натрия не придает ей жесткости.

На практике часто приходится определять жесткость смеси двух или нескольких потоков воды. Например, в конденсаторы паровых турбин через неплотности проникает жесткая охлаждающая вода, вследствие чего жесткость конденсата увеличивается. В этом случае необходимо установить размер присоса, т. е. количество проникающей в конденсатор воды. Решение подобного рода задач основывается на следующих равенствах:

$$J_{\text{см}} = J'_0 a + J''_0 b; \quad a + b = 1,$$

где  $J_{\text{см}}$  — жесткость смеси;  $J'_0$ ,  $J''_0$  — соответственно жесткости первого и второго потоков;  $a$ ,  $b$  — соответственно значения первого и второго потоков, выраженные в долях единицы.

3-1. Требуется приготовить раствор жесткостью 500 мкг-экв/л. Определить, сколько необходимо для этого растворить в 1 л бидистиллята  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Решение Чтобы получить указанную жесткость, необходимо внести в 1 л бидистиллята 6,08 мг магния или 10,02 мг кальция. Масса молекулы  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  равна 246,49 мг, а  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  219 мг. Навеска, следовательно, равна:

$$P_{\text{Mg}} = \frac{6,08 [\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Mg}]};$$

$$P_{\text{Ca}} = \frac{10,02 [\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ca}]}$$

Следует обратить внимание на то, что в расчет входит и кристаллизационная вода. Поэтому, если реактивы потеряли часть кристаллизационной воды, навеска окажется неточной. Поэтому после приготовления раствора его жесткость необходимо проверить.

3-2. Жесткость исходной воды составляет 4 мг-экв/кг, а  $C_{\text{Ca}^{2+}} = 60$  мг/кг. Определить магниевую жесткость и концентрацию магния в воде

Решение. Общая жесткость определяется соотношением

$$J_0 = J_{\text{Ca}} + J_{\text{Mg}} = \frac{C_{\text{Ca}^{2+}}}{20,04} + \frac{C_{\text{Mg}^{2+}}}{12,16}$$

Из этого равенства находим  $J_{\text{Mg}} = 4 - 3 = 1$  мг-экв/кг. Следовательно,  $C_{\text{Mg}} \approx 12$  мг/кг.

3-3. Качество исходной воды характеризуется следующими данными:  $J_0 = 5$  мг-экв/кг;  $J_{\text{Hk}} = 2$  мг-экв/кг. Определить  $J_{\text{Cl}}$ ,  $J_{\text{H}}$  и  $J_{\text{Mg}}$ , если  $J_0/J_{\text{Mg}} = 4$ .

Решение Карбонатную жесткость находим из равенства  $J_{\text{H}} = J_0 - J_{\text{Hk}} = 5 - 2 = 3$  мг-экв/кг;  $J_{\text{Mg}} = J_0/4 = 1,25$  мг-экв/кг, тогда кальциевая жесткость равна  $J_{\text{Ca}} = J_0 - J_{\text{Mg}} = 5 - 1,25 = 3,75$  мг-экв/кг.

#### задачи

3-1. В 1 л дистиллированной воды растворено, мг-экв:  $\text{CaCl}_2 - 2$ ;  $\text{MgSO}_4 - 1,5$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,7$ ;  $\text{NaCl} - 1,2$ . Определить общую и карбонатную жесткость раствора.

3-2. В 1 л дистиллированной воды растворено 1,23 мг  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Определить жесткость раствора.

3-3. Сколько миллиграммов  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  следует растворить в 1 л дистиллированной воды, чтобы получить раствор жесткостью 10 мг-экв/л?

3-4. Жесткость раствора сернокислого магния равна 10 мг-экв/л. Сколько миллилитров этого раствора необходимо взять, чтобы приготовить 1 л раствора жесткостью 25 мкг-экв/л?

Ответ: 2,5 мл.

3-5. Определить магниевую жесткость воды, если концентрация в ней катиона кальция составляет 60 мг/л, а общая жесткость ее равна 4200 мкг-экв/л.

Ответ:  $J_{Mg}=1,2$  мг-экв/л.

3-6. Жесткость питательной воды равна 10 мкг-экв/л. Сколько граммов  $CaO$  содержится в 1 м<sup>3</sup> этой воды?

3-7. При кипячении исходной воды ее жесткость снижается за счет разложения бикарбоната кальция по реакции



Определить количество выпадающего в осадок  $CaCO_3$  из 10 л воды, если жесткость ее при кипячении снизилась на 2,3 мг-экв/л.

Ответ: 1,15 г.

3-8. Определить количество  $CO_2$ , стехиометрически необходимое для растворения 100 г  $CaCO_3$ . Растворение протекает по реакции



3-9. Можно ли получить жесткость воды, равную 3,5 мг-экв/л, путем растворения  $CaCO_3$  в дистиллированной воде комнатной температуры?

3-10. Какова жесткость насыщенного раствора  $Mg(OH)_2$  и  $CaCO_3$  в дистиллированной воде при температуре 298 К, если произведение растворимости соответственно равно  $5 \cdot 10^{-12}$  и  $4,8 \cdot 10^{-9}$ ?

3-11. Жесткость конденсата турбины возросла с 3 до 10 мкг-экв/л. Определить увеличение присоса охлаждающей воды, жесткость которой равна 5 мг-экв/л.

Ответ: 0,14%.

3-12. В практических условиях при определении присоса  $P_v$  обычно бывают известными жесткость конденсата начальная  $J_n$  и конечная (после возникновения присоса)  $J_k$ , а также и жесткость охлаждающей воды  $J_{o.в.}$ . Вывести формулу, выражающую зависимость между этими величинами и позволяющую определить  $P_v$ .

Ответ:  $P_v = [(J_k - J_n) / (J_{o.в.} - J_n)] \cdot 100$ .

3-13. Построить графическую зависимость допустимого присоса  $P_v$  от жесткости охлаждающей воды. Жесткость конденсата принять: начальную 2 и конечную 5 мкг-экв/кг.

3-14. Отношение эквивалентных количеств в исходной воде  $C_{Ca^{2+}}/C_{HCO_3^-} = 6$ ; кальциевая жесткость  $J_{Ca} =$   
 $= C_{Ca^{2+}}$  мг-экв/л.

Определить общую и магниевую жесткость воды, если некарбонатная жесткость равна  $J_{нк}$ , мг-экв/л.

Ответ:  $J_0 = (J_{Ca}/6) + J_{нк}$ ;  $J_{Mg} = J_0 - J_{Ca}$ .

3-15. Жесткость известкового раствора составляет 45 мг-экв/л. Найти концентрацию  $Ca(OH)_2$ , г/л.

3-16. Загрязненность технической поваренной соли, применяемой на водоочистках, соединениями кальция и магния контролируют обычно путем определения жесткости 10%-ного раствора. Определить процентное содержание  $CaCl_2$  в технической поваренной соли, если жесткость 10%-ного ее раствора плотностью 1073 кг/м<sup>3</sup> равна 13 мг-экв/л.

Ответ: 0,93%.

3-17. Вывести формулу для определения процентного содержания В в технической поваренной соли загрязняющих ее соединений кальция и магния по следующим данным: жесткость  $p\%$ -ного раствора  $J_p$ , мг-экв/л; плотность раствора  $\rho_p$ , кг/см<sup>3</sup>; эквивалентная масса загрязняющего соединения Э.

Ответ:  $\%B = \frac{ЭJ_p}{100\rho_p} \%$

3-18. Необходимо приготовить 2 л раствора, имеющего жесткость соответственно магниевую 3 и кальциевую 7 мг-экв/л. Определить, какое количество  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и  $CaCl \cdot 6H_2O$  необходимо растворить в указанном объеме воды, чтобы получить раствор с заданной жесткостью.

Ответ:  $MgCl_2 \cdot 6H_2O = 609,73$  мг;

$CaCl \cdot 6H_2O = 1534$  мг.

3-19. При одном из анализов были получены следующие данные, мг-экв/л: а)  $J_0 = 7$  и  $J_k = 3,5$ ; б)  $J_0 = 4,2$  и  $J_k = 0,7$ ; в)  $J_0 = 0,010$ ; г)  $J_0 = 0,003$ . Эти данные характеризуют различные воды, пробы которых отобраны на водоочистке. Можно ли сказать, качество каких вод водоочистки характеризуют приведенные данные?

3-20. Анализ сырой воды содержит следующие данные:  $J_{\text{Ca}}=4,45$  мг-экв/л;  $J_{\text{Mg}}=0$ ;  $J_{\text{Na}}=4,45$  мг-экв/л;  $C_{\text{MgO}}=70$  мг/л. Можно ли верить этому анализу? Дать мотивированное объяснение.

3-21. В лабораторию доставлена проба прозрачной артезианской воды, в которой требуется качественно определить наличие кальция. Можно ли это сделать, если из реактивов имеется только бикарбонат натрия?

3-22. В пробу воды с карбонатной жесткостью 3,5 мг-экв/л был добавлен раствор соды, приготовленный в лаборатории. Выделения карбоната кальция не последовало. Выяснение этой аномалии вскрыло ошибку, допущенную при приготовлении раствора. В чем она могла заключаться, если учесть, что приготовленный раствор действительно был щелочным, а не жестким?

### 3.3. ЩЕЛОЧНОСТЬ

Щелочностью воды называют общее содержание веществ, обуславливающих при диссоциации или в результате гидролиза образование ионов  $\text{OH}^-$ , вступающих в реакцию с сильными кислотами, т. е. с ионами  $\text{H}^+$ . Расход кислоты выражает значение щелочности воды.

Обычно в природных водах щелочность вызывается присутствием в них ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  и реже  $\text{CO}_3^{2-}$ , а также присутствием гуматов. В щелочных и котловых водах, кроме перечисленных веществ, щелочность обуславливается также присутствием ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и непосредственно и ионами  $\text{OH}^-$ . Процесс определения щелочности заключается в постепенном добавлении к определенной порции воды 0,1 н. или 0,01 н. раствора кислоты (обычно сериой или соляной). Перед этим к воде прибавляют тот или иной индикатор. Изменение окраски раствора свидетельствует о достижении такого значения pH, которое отвечает интервалу перехода цвета данного индикатора. В этот момент прекращают добавлять кислоту и отмечают, какое количество ее было израсходовано на нейтрализацию щелочности. Чаще всего в качестве индикаторов для определения щелочности воды пользуются метилоранжем и фенолфталеном; поэтому различают щелочность по метилоранжу  $Щ_{\text{м}}$ , называемую также общей щелочностью, и щелочность по фенолфталену  $Щ_{\text{ф}}$ . Между этими величинами имеются раз-

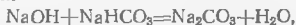


личные соотношения в зависимости от характера щелочности. Так, если анализируется раствор едкого натра, то  $\text{Щ}_\phi = \text{Щ}_\text{м}$ , если раствор соды, то  $\text{Щ}_\phi = 0,5\text{Щ}_\text{м}$ ; если раствор содержит только бикарбонаты, то  $\text{Щ}_\phi = 0$  и т. д. Руководствуясь соотношением между  $\text{Щ}_\phi$  и  $\text{Щ}_\text{м}$ , можно определить, какими именно соединениями обусловлена щелочность данного водного раствора. Однако часто для решения этой задачи требуются и дополнительные сведения, в частности необходимо знать концентрацию ионов  $\text{SiO}_3^{2-}$  или  $\text{HSiO}_4^-$ , знание содержания гуматов, фосфатов и т. д.

Если в воде могут присутствовать из щелочных соединений только гидраты, т. е.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , затем карбонаты  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  и, наконец, бикарбонаты, т. е.  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , то, обозначив эти щелочности соответственно через  $\text{Щ}_\text{г}$ ,  $\text{Щ}_\text{к}$  и  $\text{Щ}_\text{б}$ , можно написать следующие уравнения:

$$\begin{aligned}\text{Щ}_\phi &= \text{Щ}_\text{г} + 0,5\text{Щ}_\text{к}; \\ \text{Щ}_\text{о} &= \text{Щ}_\text{м} = \text{Щ}_\text{г} + \text{Щ}_\text{к} + \text{Щ}_\text{б}.\end{aligned}$$

Так как в воде бикарбонаты и гидраты взаимно нейтрализуются:



то система уравнений распадается на две самостоятельные:

первая система

$$\left. \begin{aligned}\text{Щ}_\phi &= \text{Щ}_\text{г} + 0,5\text{Щ}_\text{к}; \\ \text{Щ}_\text{о} &= \text{Щ}_\text{м} = \text{Щ}_\text{г} + \text{Щ}_\text{к}\end{aligned} \right\}$$

относится к тому случаю, когда в воде отсутствуют бикарбонаты и когда  $\text{Щ}_\phi \geq 0,5\text{Щ}_\text{м}$ ;

вторая система

$$\left. \begin{aligned}\text{Щ}_\phi &= 0,5\text{Щ}_\text{к}; \\ \text{Щ}_\text{о} &= \text{Щ}_\text{м} = \text{Щ}_\text{к} + \text{Щ}_\text{б}\end{aligned} \right\}$$

соответствует тому случаю, когда присутствуют бикарбонаты и отсутствуют гидраты; при этом  $\text{Щ}_\phi < 0,5\text{Щ}_\text{м}$ . Все возможные варианты  $\text{Щ}_\text{г}$ ,  $\text{Щ}_\text{к}$  и  $\text{Щ}_\text{б}$  представлены в табл. 3-1, в которой даны также и формулы для вычисления этих величин исходя из значений  $\text{Щ}_\phi$  и  $\text{Щ}_\text{м}$ .

Конечно, соотношениями, приведенными в табл. 3-1, можно пользоваться лишь тогда, когда щелочность за-

Варианты систем, состоящих только из гидратной, карбонатной и бикарбонатной щелочностей

| Соотношение между $Щ_{\text{ф}}$ и $Щ_{\text{м}}$ | $Щ_{\text{г}}$                           | $Щ_{\text{к}}$                           | $Щ_{\text{б}}$                           |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| $Щ_{\text{ф}} > 0,5 \text{ } Щ_{\text{м}}$        | $2 \text{ } Щ_{\text{ф}} - Щ_{\text{м}}$ | $2 (Щ_{\text{м}} - Щ_{\text{ф}})$        | Нет                                      |
| $Щ_{\text{ф}} = 0,5 \text{ } Щ_{\text{м}}$        | Нет                                      | $Щ_{\text{м}} = 2 \text{ } Щ_{\text{ф}}$ | Нет                                      |
| $Щ_{\text{ф}} < 0,5 \text{ } Щ_{\text{м}}$        | Нет                                      | $2 \text{ } Щ_{\text{ф}}$                | $Щ_{\text{м}} - 2 \text{ } Щ_{\text{ф}}$ |
| $Щ_{\text{ф}} = Щ_{\text{м}}$                     | $Щ_{\text{ф}} - Щ_{\text{м}}$            | Нет                                      | Нет                                      |
| $Щ_{\text{ф}} = 0, \text{ } Щ_{\text{м}} > 0$     | Нет                                      | Нет                                      | $Щ_{\text{м}}$                           |

ведомо обусловлена лишь гидратами или бикарбонатами и карбонатами. Соотношения существенно усложняются, если присутствуют также фосфаты, гумматы и силикаты.

3-4. Карбонатная щелочность известкованной воды равна 0,4 мг-экв/кг. Определить избыток в воде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , если общая щелочность ее составляет 0,7 мг-экв/кг.

Решение. При отсутствии гумматов  $Щ_{\text{о}} = Щ_{\text{г}} + Щ_{\text{к}}$ . Следовательно,  $C_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = Щ_{\text{г}} = 0,7 - 0,4 = 0,3$  мг-экв/кг.

3-5. В 5 л бидистиллята растворили 0,4 г  $\text{NaOH}$  в 265 мг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Определить значение и характер щелочности раствора.

Решение. Поскольку в растворе содержатся только ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , то общая щелочность состоит из гидратной и карбонатной. Вначале определяем концентрацию растворенных веществ в лктре  $C_{\text{NaOH}} = 400/5 = 80$  мг/л;  $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 265/5 = 53$  мг/л, после чего  $Щ_{\text{г}} = 80/40 = 2$  мг-экв/л,  $Щ_{\text{к}} = 53/53 = 1$  мг-экв/л.

3-6. Щелочность пробы конденсата пара после кипячения снизилась за счет отгонки аммиака с 240 до 50 мг-экв/кг. Определить количество отогнанного аммиака.

Решение. В паре котлов нередко присутствует аммиак, который при конденсации пара переходит в раствор



и повышает его pH. Приведенная реакция, если пробу конденсата прокипятить некоторое время, идет справа налево. Эквивалентная масса аммиака составляет 17, и количество отогнанного аммиака будет равно:  $(240 - 50) \cdot 17 = 323$  мг/кг.

#### ЗАДАЧИ

3-23. Требуется приготовить 3 л раствора, щелочность которого должна быть: карбонатная 3 и бикарбонатная 2 мг-экв/л. Определить количество карбоната и

бикарбоната натрия, которое необходимо растворить в указанном объеме.

3-24. Известкованная вода обычно представляет собой пересыщенный раствор углекислого кальция, который постепенно выпадает в осадок по пути движения воды. Определить количество выпадающего в механических фильтрах  $\text{CaCO}_3$ , в мг/л фильтруемой воды, если общая щелочность известкованной воды при прохождении через эти фильтры снижается на 0,05 мг-экв/л.

Ответ: 2,5 мг/л.

3-25. Во сколько раз необходимо упарить котловую воду, щелочность которой обусловлена  $\text{NaOH}$  и равна 5 мг-экв/л, чтобы концентрация  $\text{NaOH}$  увеличилась до 10 г/л?

Ответ: в 50 раз.

3-26. Гидратная щелочность котловой воды составляет 3 мг-экв/л, а концентрация в ней иона  $\text{SO}_4^{2-}$  равна 405 мг/л. Определить отношение эквивалентных количеств  $(\text{NaOH})/(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ .

Ответ: 0,2.

3-27. Питательная вода электростанции подщелачивается на 0,1 мг-экв/л. Определить расход едкого натра на подщелачивание 1 м<sup>3</sup> питательной воды.

3-28. Химически обработанная вода, содержащая бикарбонат аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , подверглась кипячению для удаления аммиака. Щелочность воды при этом изменялась с течением времени следующим образом:

|                                |     |     |     |      |
|--------------------------------|-----|-----|-----|------|
| Время кипячения, мин . . . . . | 0   | 5   | 10  | 15   |
| Щелочность, мг-экв/л:          |     |     |     |      |
| Щ <sub>ф</sub> . . . . .       | —   | 0,3 | 0,2 | 0,15 |
| Щ <sub>с</sub> . . . . .       | 1,1 | 0,8 | 0,6 | 0,40 |

Определить для каждого контрольного момента концентрацию в воде карбоната и бикарбоната аммония, считая, что эти вещества при титровании ведут себя аналогично соде и бикарбонату натрия.

3-29. Используя данные предыдущей задачи, найти количество аммиака, которое удаляется после пятиминутного кипячения 1 л воды.

Ответ: 5,1 мг/л.

3-30. Найти концентрацию гидрата, карбоната и бикарбоната натрия, мг/л, для следующих значений щелочности по фенолфталейну и метилоранжу:

|                                     |     |     |     |     |     |     |      |     |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| Щ <sub>м</sub> , мг-экв/л . . . . . | 6,0 | 8,0 | 5,6 | 0,8 | 1,2 | 2,4 | 0,85 | 8,0 |
| Щ <sub>п</sub> , мг-экв/л . . . . . | 3,5 | 2,4 | 3,4 | 0,5 | 0,2 | 1,2 | 0,25 | 1,2 |

3-31. Найти соединение, присутствующее в растворе, щелочность и жесткость которого определяется значениями, приведенными ниже.

|                                    |     |     |     |     |     |     |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $Щ_{\text{м}}$ , мг-экв/л. . . . . | 0,5 | 0,8 | 0,8 | 1,0 | 0,6 | 0,8 |
| $Щ_{\text{ф}}$ , мг-экв/л. . . . . | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,3 | 0,2 |
| $Ж_{\text{с}}$ , мг-экв/л. . . . . | 0,5 | 0,8 | 0   | 1,0 | 0   | 0   |

3-32. Жесткость обработанной воды равна 350 мкг-экв/л, а щелочность 1,6 мг экв/л. Определить значение избыточной щелочности и состав общей щелочности, если  $Щ_{\text{ф}}=0,95$  и  $Щ_{\text{м}}=1,60$  мг-экв/л.

Ответ:  $Щ_{\text{п.б}}=1,25$  мг-экв/л;  $Щ_{\text{г}}=0,3$  мг-экв/л,  $Щ_{\text{к}}=1,3$  мг-экв/л.

3-33. По условиям задачи 3-28 общая щелочность воды при кипячении непрерывно понижалась. Дать объяснения этому явлению.

3-34. Будет ли наблюдаться тот же эффект при кипячении, о котором говорится в задаче 3-28, если взамен бикарбоната аммония в воде растворить бикарбонат натрия? Почему?

3-35. Умягченная в результате Na-катионирования вода, общая щелочность которой обуславливается содержанием только бикарбоната натрия, подвергается кипячению, в ходе которого протекает следующая реакция:



Можно ли, определяя время от времени щелочность воды, установить момент завершения этой реакции? Дать мотивированное объяснение.

3-36. В 2 л воды содержится 158 мг бикарбоната аммония и 168 мг бикарбоната натрия. Определить, мг-экв/л. а) общую щелочность воды; б) общую щелочность после полного удаления аммиака кипячением, при котором объем воды уменьшается вдвое.

Ответ. а) 2 мг-экв/л; б) 2 мг-экв/л.

3-37. Раствор содержит 107 мг/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 79,5 мг/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Будет ли этот раствор щелочным, если его прокипятить до полного удаления из него аммиака?

3-38. В 3 л воды содержится 80 мг едкого натра и 106 мг кальцинированной соды. Определить  $Щ_{\text{ф}}$ ,  $Щ_{\text{м}}$ , мг экв/л.

Ответ:  $Щ_{\text{м}}=0,33$ ;  $Щ_{\text{ф}}=1,0$

3-39. Для анализа взяли две пробы реки и воды, каждая объемом 200 мл. На титрование первой пробы с ин-

дикатором метилоранжем затратили 8,2 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. В ту же пробу после добавления в нее 10 мл той же кислоты прокипятили в течение 3 мин и охладили. Вслед за этим в нее добавили две капли раствора метилоранжа (после чего проба приобрела красный цвет) и некоторое количество 0,1 н. раствора NaOH до появления желтого цвета. После этого в пробу внесли три капли раствора фенолфталеина и оттитровали ее тем же раствором щелочи до устойчивого слабо-розового цвета, на что израсходовали 0,6 мг-экв/л раствора. Определить общую и бикарбонатную щелочность воды и концентрацию в ней гумматов, мг-экв/л.

## Глава четвертая

### РЕАГЕНТНАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ

#### 4-1. ОСВЕТИТЕЛЬ И ЕГО РАБОТА

Основное назначение осветлителя в любой схеме водочистки состоит в удалении из воды осадка. На рис. 4-1 приведена схема осветлителя ВТИ-400И для известкования воды.

В ходе пуска и наладки работы осветлителя, а также корректировки ее в процессе эксплуатации часто необходимо знать некоторые параметры и данные, характеризующие режим его работы. Часть из них может быть получена экспериментально, другая — должна быть найдена расчетом. Рассмотрим зависимости, которые используются в этих расчетах.

В табл. 4-1 приведены основные данные по осветлителям, разработанным ВТИ.

В нормально работающем осветлителе должно соблюдаться следующее балансовое равенство:

$$Q_{п.в.} C_{п.в.} = q_{ш} C_{ш} + Q_{о.в.} C_{о.в.} + R, \quad (4-1)$$

где  $Q_{п.в.}$ ,  $Q_{о.в.}$  — количество соответственно обрабатываемой (исходной) и осветленной воды, м<sup>3</sup>/ч;  $C_{п.в.}$ ,  $C_{о.в.}$ ,  $C_{ш}$  — общая концентрация взвешенных веществ соответственно в обрабатываемой (включая и выпадающий при обработке осадок), осветленной и продувочной (из шламоуплотнителя) воды, мг/л;  $q_{ш}$  — пропускная способность

нителя,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $R$  — остаток шлама, удаляемого продувкой самого осветителя,  $\text{г}/\text{ч}$ .

Концентрация  $C_{\text{шв}}$  может быть определена расчетом и анализом. Она имеет различное значение для разных способов обработки воды, определяемое осадком, выпа-

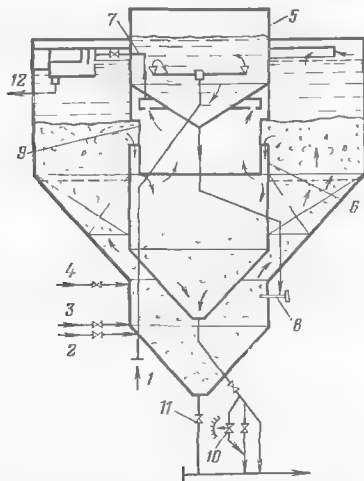


Рис. 4-1 Схема осветителя ВТИ

1 — исходная вода, 2 — известковое молоко, 3 — коагулянт, 4 — флокулянт, 5 — воздухоотделитель, 6 — пламоуплотнитель, 7 — отвод воды из пламоуплотнителя, 8 — вход исходной воды, 9 — пламоприемные окла, 10 — продувка пламоуплотнителя, 11 — продувка осветителя, 12 — выход обработанной воды

дающим в результате воздействия реагентов, а также взвешенными веществами, содержащимися в воде до ее обработки. Расчетные формулы сведены в табл. 4-2, из которой следует, что значение  $C_{\text{шв}}$  зависит также и от эквивалентного отношения  $C_{\text{Ca}^{2+}}/C_{\text{HCO}_3^-}$ .

Таблица 41

## Основные показатели осветлителей ВТИ

| Показатель                                               |                               | Осветлители |      |      |      |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------|------|------|------|
|                                                          |                               | и           | б    |      |      |
| Производительность                                       | $G, \text{ м}^3/\text{ч}$     | 100         | 250  | 400  | 1000 |
| Объем общий                                              | $W, \text{ м}^3$              | 133         | 413  | 650  | 1250 |
| Объем смесителя                                          | $W_{\text{см}}, \text{ м}^3$  | 8,5         | 22   | 36   | 92   |
| Объем зоны контактной среды                              | $W_{\text{к с}}, \text{ м}^3$ | 55          | 184  | 285  | 984  |
| Объем зоны осветления                                    | $W_{\text{з о}}, \text{ м}^3$ | 36          | 102  | 174  | 517  |
| Объем воздухоотделителя                                  | $W_{\text{в о}}, \text{ м}^3$ | 13          | 37   | 49   | 150  |
| Объем шламоуплотнителя                                   | $W_{\text{ш}}, \text{ м}^3$   | 18          | 63   | 91   | 337  |
| Площадь сечения осветлителя                              | $F, \text{ м}^2$              | 24          | 63   | 95   | 254  |
| Площадь зоны контактной среды                            | $F_{\text{к с}}, \text{ м}^2$ | 19          | 51   | 79   | 210  |
| Площадь зоны осветления шламоуплотнителя                 | $F_{\text{з ш}}, \text{ м}^2$ | 4,3         | 11,0 | 16   | 44   |
| Площадь воздухоотделителя                                | $F_{\text{в о}}, \text{ м}^2$ | 4,4         | 12,6 | 16   | 44   |
| Высота зоны контактной среды                             | $h_{\text{к с}}, \text{ м}$   | 2,9         | 3,8  | 4,0  | 4,9  |
| Высота зоны осветнения                                   | $h_{\text{з о}}, \text{ м}$   | 1,3         | 2,0  | 2,2  | 2,5  |
| Высота зоны уплотнения в шламоуплотнителе                | $h_{\text{з ш}}, \text{ м}$   | 1,6         | 2,2  | 2,4  | 3,1  |
| Время пребывания воды в осветлителе                      | $t, \text{ ч}$                | 1,33        | 1,65 | 1,63 | 2,13 |
| Время пребывания воды в воздухоотделителе                | $t_{\text{в о}}, \text{ мин}$ | 4,6         | 4,8  | 4,6  | 5,7  |
| Время пребывания воды в смесителе                        | $t_{\text{см}}, \text{ мин}$  | 5           | 5,3  | 5,3  | 5,5  |
| Время пребывания воды в зоне контактной среды            | $t_{\text{к с}}, \text{ мин}$ | 32          | 43   | 42   | 59   |
| Время пребывания воды в зоне осветления                  | $t_{\text{з о}}, \text{ мин}$ | 21          | 24   | 26   | 31   |
| Время пребывания воды в зоне уплотнения шламоуплотнителя | $t_{\text{з ш}}, \text{ ч}$   | 3,9         | 5,3  | 4,8  | 6,7  |
| Скорость воды в воздухоотделителе                        | $v_{\text{в о}}, \text{ м/ч}$ | 21          | 20   | 27   | 33   |
| Скорость воды в зоне контактной среды                    | $v_{\text{к с}}, \text{ м/ч}$ | 5,4         | 5    | 5,1  | 4,8  |
| Скорость воды в зоне осветления                          | $v_{\text{з о}}, \text{ м/ч}$ | 4,3         | 4,0  | 4,1  | 3,9  |

Формулы для определения количества выпадающего в осветлителе осадка, мг/кг

| Реагент                        | Отношение $C_{Ca} : C_{HCO} : C_{Mg}$ к $C_{CO_2}$ и $C_{CO_3}$ | Формулы для                                                                                                                                                                                                                                                    |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 + FeSO_4$ | $< 1$                                                           | $C_{в} = 50 (Ш_0 + C_{Ca} + C_{Mg} + C_{CO_2} + l_K + l_K + 1) + 29(C_{Mg} - C_{Mg}') + C_{H} \quad C \quad a$ $C_{н.в} = 50 (2Ш_0 + C_{CO_2} + C_{CO_3} + l_K + a) + 29(C_{Mg} - C_{Mg}') + C_{H} \quad a$ $C_{н.в} = 50 (2Ш_0 + C_{CO_3}) + C_{H} + a_K d_K$ |
| $Ca(OH)_2 + FeSO_4$            | $< 1$                                                           | $C_{н.в} = 50 (2Ш_0 + C_{CO_3}) + 29 (C_{Mg} - C_{Mg}') + C_{H} + a_K d_K$ $C_{н.в} = 50 (2Ш_0 + C_{CO_3}) + 29 (Ш_0 - C_{Ca} - C_{Mg}') + C_{H} + a_K d_K$ $C_{н.в} = 50 (2Ш_0 + C_{CO_3}) + 29 (C_{Mg} - C_{Mg}') + C_{H} + a_K d_K$                         |
| $Ca(OH)_2 + MgO + FeSO_4$      | $< 1$                                                           | $C_{н.в} = 50 (2Ш_0 + C_{CO_3}) + 29 (C_{Mg} - C_{Mg}') + C_{H} + a_K d_K + d_{MgO}$                                                                                                                                                                           |
| NaOH                           | 2                                                               | $C_{н.в} = 50 (2Ш_0 + C_{CO_3}) + 29 (C_{Mg} - C_{Mg}') + C_{H} + a_K d_K + C_{H}$                                                                                                                                                                             |
| NaOH + $CaCl_2$                | $< 2$                                                           | $C_{н.в} = 50 (2Ш_0 + C_{CO_3}) + 29 (C_{Mg} - C_{Mg}') + C_{H} + a_K d_K + C_{H}$                                                                                                                                                                             |
| NaOH + $Na_2CO_3$              | $> 2$                                                           | $C_{н.в} = 50 (C_{Ca} + C_{CO_3}) + 29 (C_{Mg} - C_{Mg}') + C_{H}$                                                                                                                                                                                             |

Примечание:  $C_{Ca}$ ,  $C_{Mg}$  — концентрации кальция и магния в исходной воде, мг-экв/л;  $C_{Mg}'$  — же магния в обработанной воде;  $Ш_0$ ,  $С_{CO_2}$  — концентрация  $CO_2$  в исходной воде, мг-экв/л;  $C_{H}$  — начальная концентрация взвешенных тел в исходной воде, мг/л;  $d_K$ ,  $d_{MgO}$  — дозы коагулянта и окислителя, мг/л;  $a_K$  — коэффициент, см. пример 4-1. В формулах принято, что магний падает в виде  $Mg(OH)_2$ , а избыток  $Ca(OH)_2$  (см. § 4.2).



Наиболее рациональным режимом работы осветлителя следует считать тот, при котором  $R \approx 0$ , т. е. почти весь осадок удаляется продувкой шламоуплотнителя. Для этого необходимо, чтобы

$$Q_{\text{нв}} C_{\text{пн}} = q_{\text{п}} C_{\text{п}}, \quad (4-2)$$

где  $q_{\text{п}}$  — количество пульпы, поступающее в шламоуплотнитель, м<sup>3</sup>/ч;  $C_{\text{п}}$  — концентрация осадка во взвешенном слое, мг/л.

Значение  $q_{\text{п}}$  может быть определено из равенства

$$q_{\text{п}} C_{\text{п}} = q_{\text{ш}} C_{\text{ш}} + (q_{\text{п}} - q_{\text{ш}}) C_{\text{ош}},$$

откуда следует

$$q_{\text{п}} = \frac{C_{\text{ш}} - C_{\text{ош}}}{C_{\text{п}} - C_{\text{ош}}} q_{\text{ш}}, \quad (4-3)$$

где  $C_{\text{ош}}$  — концентрация взвешенных веществ в осветленной воде из шламоуплотнителя, мг/л.

Для обеспечения надежной работы осветлителя желательно, чтобы при номинальной его производительности  $C_{\text{п}} \geq 1,0 - 1,5$  г/л (0,1—0,15%). При меньших концентрациях, особенно при обработке маломутных и цветных вод одним коагулянтном, не удастся получить устойчивый слой взвешенного осадка и, следовательно, достаточно осветленную воду. На действующем осветлителе значение  $C_{\text{п}}$ , мг/л, легко определяется анализом. Расчетным путем оно может быть найдено из выражения [11].

$$C_{\text{п}} = \varphi \frac{C_{\text{в}}}{v}, \quad (4-4)$$

где  $C_{\text{в}}$  — концентрация осадка во взвешенном слое (при скорости восходящего потока воды 1,8 м/ч);  $v$  — расчетная (или фактическая) скорость восходящего потока, м/ч;  $\varphi$  — коэффициент, изменяющийся в пределах 0,5—1,2 для осадков, образующихся при осветлении маломутных вод, и 1,3—1,5 — при осветлении высокомутных вод (или при известковании).

При ориентировочных расчетах можно использовать средние значения допустимых расчетных скоростей восходящего потока воды в центральной зоне и концентрации осадка во взвешенном слое, приведенные в табл. 4-3.

Таблица 4-3

Расчетные скорости подъема воды и расчетная эталонная концентрация осадка во взвешенном слое

| $C_{в.в.}$ , мг/кг                                                           | Обработка $Al_2(SO_4)_3$ |             | Обработка $FeSO_4 + Ca(OH)_2$ |             |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
|                                                                              | $v$ , м/ч                | $C_s$ , г/л | $v$ , м/ч                     | $C_s$ , г/л |
| 100                                                                          | 2,15—2,85                | 0,8—1,8     | 2,5—3,25                      | 0,9—1,8     |
| 101—400                                                                      | 2,85—3,25                | 1,8—3,6     | 3,25—3,6                      | 2,0—4,0     |
| 401—1000                                                                     | 3,25—3,6                 | 2,5—5,0     | 4,0—4,3                       | 3,0—6,0     |
| 1001—2500                                                                    | 3,6—4,0                  | 5,0—17,0    | 4,0—4,3                       | 6,0—20,0    |
| Обработка воды из-вестью или из-вестью и содой при магниезнальной же-сткости |                          |             |                               |             |
| <25%                                                                         | —                        | —           | 4,3—5,0                       | 6,0—20,0    |
| ≥25%                                                                         | —                        | —           | 3,6—4,0                       | 4,0—10,0    |

Концентрация веществ в осадке шламоуплотнителя  $C_{ш}$  зависит от длительности уплотнения, начальной концентрации, состава осадка. Примерные ее значения могут быть взяты из табл. 4-4.

Таблица 4-4

Средняя концентрация осадка, г/л, уплотненного под слоем воды

| Характеристика осадка                                                         | Время уплотнения, ч |     |     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----|-----|----|
|                                                                               | 6                   | 8   | 12  | 24 |
| Обработка коагулянтам вод мут-ностью <sup>1</sup> , мг/л                      |                     |     |     |    |
| 50                                                                            | 6                   | 6,5 | 7,5 | 8  |
| 50—100                                                                        | 8                   | 8,5 | 9,5 | 10 |
| 101—400                                                                       | 24                  | 25  | 27  | 30 |
| 401—1000                                                                      | 27                  | 29  | 31  | 35 |
| 1001—2500                                                                     | 34                  | 36  | 38  | 41 |
| Обработка воды из-вестью или из-вестью и содой при магниезнальной же-сткости: |                     |     |     |    |
| <25%                                                                          | 75                  | 78  | 80  | 85 |
| ≥25%                                                                          | 28                  | 30  | 32  | 35 |

<sup>1</sup> Под мутностью понимается общее количество осадка, поступающего в осветлитель ( $C_{в.в.}$ ).

Концентрация взвешенных веществ в воде, выходящей из шламоуплотнителя,  $C_{о.в.}$  определяется анализом или рассчитывается по формуле

$$C_{о.в.} = \frac{Q_{о.в.}}{q_{о.ш}} (C_{о.ш} - C_o) + C_o, \quad (4-5)$$

где  $C_0$  — концентрация взвешенных веществ в воде, выходящей из осветлителя, но до смешения с  $q_{0\text{ш}}$ ;  $q_{\text{ш}}$  — количество осветленной воды, выходящей из шламоуплотнителя,  $\text{м}^3/\text{ч}$ .

Количество пульпы  $q_{\text{ш}}$ , поступающее в шламоуплотнитель, определяется свойствами осадка, его концентрацией и скоростью подъема воды в шламоуплотнителе  $v_{\text{ш}}$  и должно удовлетворять равенству

$$q_{\text{ш}} = F_{\text{ш}} v_{\text{ш}}, \quad (4-6)$$

где  $F_{\text{ш}}$  — площадь сечения шламоуплотнителя,  $\text{м}^2$ .

Подставив это значение в выражение (4-3) и приняв  $C_{0\text{ш}} = 0$  (так как  $C_{\text{ш}}$  и  $C_{\text{п}} \gg C_{0\text{ш}}$ ), получим предельную для данных условий концентрацию осадка в шламоукомпнителе:

$$C_{\text{ш}} = \frac{F_{\text{ш}} v_{\text{ш}} C_{\text{п}}}{q_{\text{ш}}}. \quad (4-7)$$

Значение  $q_{\text{ш}}$  обычно составляет 1—2%  $Q_{\text{ш.в.}}$ , в некоторых случаях больше 2% (см. пример 4-2). Значение  $v_{\text{ш}}$  зависит от свойств и концентрации осадка во взвешенном слое и обычно определяется при технологических испытаниях осветлителя. Предельные значения  $v_{\text{ш}}$  должны быть равны скорости подъема воды в зоне осветления  $v_{\text{з.о.}}$ , которые могут при расчетах приниматьс по данным табл. 4-5 [11].

Таблица 4-5

Скорость подъема воды в зоне осветления

| $C_{\text{ш.в.}}$ мг/л | $v_{\text{з.о.}}$ м/ч |               | $C_{\text{п.п.}}$ мг/л | $v_{\text{з.о.}}$ м/ч |               |
|------------------------|-----------------------|---------------|------------------------|-----------------------|---------------|
|                        | Зимний период         | Летний период |                        | Зимний период         | Летний период |
| 10—100                 | 1,8—2,2               | 2,5—2,9       | 400—1000               | 2,9—3,6               | 3,6—4,0       |
| 100—400                | 2,2—2,9               | 2,9—3,6       | 1000—2500              | 3,6—4,3               | 3,6—4,3       |

#### ПРИМЕРЫ

4-1. Определить основные параметры работы осветлителя производительностью 250  $\text{м}^3/\text{ч}$  (табл. 4-1) при коагуляции воды следующего качества: цветность  $C = 60^\circ$ ,  $C_{\text{п}} = 50$  мг/л,  $Ш_{\text{п.в.}} = 2,2$  мг-экв/л, сухой остаток 165 мг/л.

Решение. Доза коагулянта  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , мг/л, определяется при обработке цветных вод по формуле

$$d'_{\text{к}} = 4\sqrt{C} \cdot 4\sqrt{60} \approx 31 \text{ мг/л}. \quad (4-8)$$

При обработке мутных вод дозу  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$  или  $FeSO_4$  можно определять по табл. 4-6 [11]. Меньшие значения принимаются при обработке вод, содержащих грубодисперсные загрязнения.

Для данного примера  $d_k = 25$  мг/л, т. е. меньше  $d'_k = 31$  мг/л, в таких случаях принимается большая доза, тогда

$$C_{н.в.} = C_n + d_k a_k + 0,25 U, \quad (4-9)$$

где  $C_n$  — начальная концентрация взвешенных веществ в исходной воде до ее обработки.

Таблица 4-6

Дозы коагулянта для обработки воды [11]

| Концентрация взвешенных веществ, мг/л | $d_k$ , мг/л | Концентрация взвешенных веществ, мг/л | $d_k$ , мг/л |
|---------------------------------------|--------------|---------------------------------------|--------------|
| 100                                   | 25—35        | 800                                   | 55—80        |
| 200                                   | 30—45        | 1000                                  | 60—90        |
| 400                                   | 40—60        | 1400                                  | 65—105       |
| 600                                   | 45—70        | 1800                                  | 75—115       |
|                                       |              | 2000                                  | 80—124       |

Коэффициент  $a_k$  соответственно равен 0,55 для очищенного алюминиевого коагулянта и  $FeSO_4$ , 1,0 — для неочищенного и 0,8 для  $FeCl_3$ . Действительное значение  $d_k$  в последующем определяется при наладке осветлителя.

Если  $Ш_{н.в.} < d_k + 1$ , то необходимо подщелачивание воды. Доза щелочи определяется равенством

$$d_{щ} = d_k + 1 - Ш_{н.в.}, \quad (4-10)$$

где  $Ш_{н.в.}$  — общая щелочность исходной воды, мг-экв/л.

Для данного примера  $Ш_{н.в.} > d_k + 1$ , поэтому подщелачивание не требуется.

Таким образом,

$$C_{н.в.} = 50 + 0,55 \cdot 31 + 0,25 \cdot 60 \approx 82 \text{ мг/л.}$$

Концентрацию осадка во взвешенном слое  $C_n$  найдем по уравнению (4-4), принимая по табл. 4-3 среднее значение  $C_a = 1300$  мг/л и расчетную скорость подъема воды (среднюю)  $v = 2,5$  м/ч. Тогда при  $\phi = 1,0$   $C_n = 1 \cdot 1300 / 2,5 \approx 520$  мг/л.

В этом случае количество пульпы, отводимой в шламоуплотнитель  $q_n$ , называемое иногда «отсечкой», определится по уравнению (4-2):

$$q_n = \frac{250 \cdot 82}{520} \approx 40 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Скорость подъема воды в шламоуплотнителе при этом равна (см табл. 4-1)  $v_m = 40/11 \approx 3,6$  м/ч, что является приемлемым.

Время пребывания воды в шламоуплотнителе составит

$$t_m = W_m / q_n = 63/40 = 1,60 \text{ ч.}$$

Отсечка и скорость подъема воды в шламоуплотнителе в общем

целком, что вызвано сравнительно низким значением  $C_n$ , которое желательно не ниже 0,1%. При  $C_n < 0,1\%$  работа осветлителя может оказаться неустойчивой. Улучшить положение можно путем догрузки в обрабатываемую воду суспензии глины и полиакриламида.

4-2. Предполагается установить осветлитель 400 м³/ч для коагуляции воды с начальной концентрацией осадка  $C_n = 2,5$  г/л. Определить режим его работы в данных условиях с производительностью 100 м³/ч нетто.

Решение. По табл. 4-1 выбираем осветлитель *в*. Время пребывания воды в зоне контактной среды (взвешенного осадка) составляет 0,7 ч. По табл. 4-4 при уплотнении осадка в течение 6 ч концентрация его составит 34 г/л (для  $C_n = 2,5$  г/л). Следовательно, при уплотнении в течение 0,7 ч концентрация осадка будет составлять примерно  $C_n = 34 \cdot 0,7/6 \approx 4$  г/л, а количество пульпы, которое должно поступать в шламоуплотнитель, равно:

$$q_n = 408 \cdot 2,5/4 \approx 250 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Скорость подъема воды в шламоуплотнителе может быть допущена приблизительно 5—6 м/ч. Тогда для обеспечения нормальной работы шламонакопителя в него должна поступать пульпа в количестве

$$q_n = F_{\text{ш}} \cdot 5 = 16 \cdot 5 = 80 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

В этих условиях осветлитель может работать примерно в следующем режиме: продувка 150—170; отсечка 80—100, поступление воды в осветлитель 550—570 м³/ч. Концентрация осадка в пульпе, поступающей в шламоуплотнитель, составит в этом случае  $C_n = 5,5 \pm 5,7$  г/л. Такой режим работы осветлителя не может считаться удовлетворительным. Он может быть существенно улучшен добавлением в обрабатываемую воду суспензии глины, а также если в исходной воде содержатся глинистые и другие минеральные вещества. Как следует из рис. 4-2 [19], прибавка глины значительно повышает уплотняемость осадка, т. е. дает его более высокую концентрацию. Можно в этом случае повысить концентрацию осадка в зоне контактной среды до 1% (примерно 10 г/л). Тогда  $q_n = 1000/10 = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$ , из которых примерно 90 м³/ч осветленной воды поступит в сборный желоб (отсечка), а примерно 10 м³/ч будет сброшено через испарную предувку. Концентрация шлама в продувочной воде составит приблизительно 10%. Тот же результат может быть получен и при известковании воды с коагуляцией  $\text{FeSO}_4$  и присадкой флокулянта ПАА.

4-3. Осветлитель производительностью  $Q_{\text{н.п.}}$  м пускается в работу после ремонта. Определить время  $t$  необходимое для образования слоя взвешенного осадка с концентрацией  $C_n$ , м/ч если в исходной воде концентрация в.в.с. составляет  $C_{\text{н.п.}}$  м/л

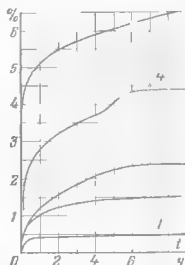


Рис. 4-2 Уплотнение различных осадков (начальная концентрация 500 мг/л)  
1 —  $\text{Al(OH)}_3$ ; 2 —  $\text{Mg(OH)}_2$   
3 —  $\text{Fe(OH)}_3$ ; 4 —  $\text{Al(OH)}_3$  + глина

Решение Ежечасно в осветлитель поступает  $Q_{0,в}C_{0,в}$ , г, в весу и выходит из осветлителя с осветленной водой  $Q_{0,в}C_{0,в}$ , г (в период накопления шлама продувка отсутствует), остается в слое взвешенного осадка  $Q_{0,в}(C_{н,в} - C_{0,в})$ . Если объем зоны контактной среды  $W_{к,с}$ , м<sup>3</sup>, то

$$t = \frac{W_{к,с}C_{н,в}}{Q_{0,в}(C_{н,в} - C_{0,в})} \quad (4-11)$$

Для осветлителя  $Q_{0,в} = 400$  м<sup>3</sup>/ч (табл. 4-1),  $W_{к,с} = 285$  м<sup>3</sup>, при  $C_{н,в} = 280$  мг/л и, приняв  $C_{0,в} = 0$ , а  $C_{н,в} = 0,1\%$ , найдем  $t = 2,5$  ч. При расчете  $t$  начення  $C_{н,в}$ , если отсутствуют опытные данные, можно определить по уравнению (4-4) и табл. 4-3.

Для того, чтобы осветлитель работал нормально, концентрация осадка во взвешенном слое  $C_{н,в}$  желательна не менее 0,1%. Поэтому при коагулировании и осветлении маломутных вод значение  $C_{н,в}$  обычно весьма мало и осветлитель выдает мутную воду. Улучшить его работу в этих условиях можно искусственным замутнением обрабатываемой воды путем присадки глинистых суспензий примерно 20—30 мг/л до образования устойчивого слоя взвешенного осадка с  $C_{н,в} \geq 0,1\%$ , после чего доза суспензии  $d_{сн}$ , мг/л, может быть определена из соотношения

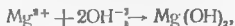
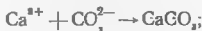
$$d_{сн} = \frac{W_{ш}}{Q_{0,в}} C_{ш} - C_{н,в} \quad (4-12)$$

и откорректирована опытом.

## 4-2. ОБРАБОТКА ВОДЫ РЕАГЕНТАМИ-ОСАДИТЕЛЯМИ

### ИЗВЕСТКОВАНИЕ

Известкование применяют в случаях, когда необходимо снизить щелочность исходной воды. Процессы, протекающие при обработке воды известью, могут быть представлены следующими реакциями:



Таким образом, при известковании разрушается ион  $\text{HCO}_3^-$ , т. е. снижается щелочность исходной воды, удаляются из нее магний, растворенная  $\text{CO}_2$ , снижается сухой остаток и жесткость

Для характеристики качества природных вод, обрабатываемых известью, имеет существенное значение отношение

$$C_{Ca^{2+}}/C_{HCO_3^-} = A.$$

По его значению природные воды могут быть разделены на две группы: I —  $A \geq 1$ , II —  $A < 1$ . Известкование может осуществляться по двум режимам: гидратному и карбонатному. При первом доза  $Ca(OH)_2$  рассчитывается на связывание  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$ , а также на полное осаждение магния и дозу коагулянта

$$R'_{из} = III_{н.в} + C_{Mg} + C_{CO_2} + d_k + a. \quad (4-13)$$

При карбонатном режиме

$$\left. \begin{aligned} R''_{из} &= III_{н.в} + C_{CO_2} + d_k + a; \quad A \geq 1; \\ R'''_{из} &= 2III_{н.в} - C_{Ca} + C_{CO_2} + d_k + a; \quad A < 1. \end{aligned} \right\} \quad (4-14)$$

Следовательно, различие этих режимов состоит в том, что в первом почти весь присутствующий в воде магний осаждается в виде  $Mg(OH)_2$ , в то время как во втором (карбонатном) осаждение магния стараются свести к минимуму.

На рис. 4-3 графически представлен расчетный ионный состав вод I и II групп. Как видим, в водах I группы анионов  $HCO_3^-$  недостаточно для осаждения всего кальция, присутствующего в воде, и осаждение магния легко избежать путем применения соответствующей дозы  $Ca(OH)_2$ . В водах же второй группы избыток ионов  $HCO_3^-$ , равный  $(III_0 - C_{Ca})$ , связан с магнием, и поэтому, удаляя его, следует удалить и магний в том же количестве. Практически же целесообразно в обоих случаях работать в зоне, отмеченной на рис. 4-3 пунктиром. Удобство в том, что при передозировке  $Ca(OH)_2$  идет в осадок большая доля магния, при снижении дозы извести магния выпадает меньше. В результате избыток ионов  $OH^-$  в известкованной воде поддерживается на уровне 0,1—0,2 мг-экв/л.

При известковании карбонатная жесткость (щелочность) исходной воды снижается до 0,5—1,0 мг-экв/л.

Сухой остаток известкованной воды снижается за счет удаления  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и становится равным:

при  $C_{\text{Ca}^{2+}}/C_{\text{HCO}_3^-} = 1$

$$S_{\text{из}} = S_{\text{н.в}} - 50(\text{Щ}_0 - \text{Щ}'_{\text{к}}) + 8C_{\text{Mg}^{2+}} + 37\alpha + 48d_{\text{к}} - 3,5\Delta O_{\text{к}}; \quad (4-15)$$

$$S_{\text{из}} = S_{\text{н.в}} - 50(\text{Щ}_0 - \text{Щ}'_{\text{к}}) + 8\Delta C_{\text{Mg}^{2+}} + 37\alpha + 48d_{\text{к}} - 5\Delta O_{\text{к}}; \quad (4-15a)$$

при  $C_{\text{Ca}^{2+}}/C_{\text{HCO}_3^-} < 1$

$$S_{\text{из}} = S_{\text{н.в}} - (C_{\text{Ca}^{2+}} - \text{Щ}'_{\text{к}}) - 42(\text{Щ}_0 - C_{\text{Ca}^{2+}}) + 8C_{\text{Mg}^{2+}} + 48d_{\text{к}} - 3,5\Delta O_{\text{к}} - 37\alpha; \quad (4-16)$$

$$S_{\text{из}} = S_{\text{н.в}} - 50(C_{\text{Ca}^{2+}} - \text{Щ}'_{\text{к}}) - 42(\text{Щ}_0 - C_{\text{Ca}^{2+}}) + 8\Delta C_{\text{Mg}^{2+}} + 48d_{\text{к}} + 37\alpha - 3,5\Delta O_{\text{к}}; \quad (4-16a)$$

где  $\text{Щ}'_{\text{к}}$  — карбонатная щелочность известкованной воды, мг-экв/л;  $\Delta C_{\text{Mg}^{2+}}$  — количество удаляемого магния, мг-экв/л;  $\Delta O_{\text{к}}$  — снижение окисляемости, мг/л.

Формулы (4-15) и (4-16) учитывают гидратный режим, (4-15a) и (4-16a) — карбонатный. Остальные обозначения — см. примечание к табл. 4-2.

Остаточная щелочность известкованной воды будет примерно равна:

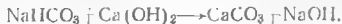
$$\text{Щ}_{\text{ост}} = (0,5 - 1,0) + \alpha, \quad (4-17)$$

где  $\alpha$  — избыток  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , обычно принимаемый в пределах от 0,2 до 0,3 мг-экв/л.

Общая жесткость известкованной воды также снижается и становится равной.

$$J_{\text{ит}} = J_{\text{нк}} + \text{Щ}_{\text{ост}}. \quad (4-18)$$

При известковании вод, у которых общая щелочность больше общей жесткости ( $\text{Щ}_0 > J_0$ ), результат известкования будет несколько иным. Разность  $\text{Щ}_0 - J_0$  характеризует концентрацию  $\text{NaHCO}_3$ , которая при известковании с избытком  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  будет превращаться в  $\text{NaOH}$ :





Поэтому остаточная щелочность примерно равна.

$$\text{Щ}_{\text{ост}} = \text{Щ}_0 \cdot \text{Ж}_0, \text{ а.} \quad (4-19)$$

Если разность  $\text{Щ}_0$   $\text{Ж}_0$  значительна, снижение ее при известковании возможно путем дозирования в воду  $\text{CaCl}_2$ .

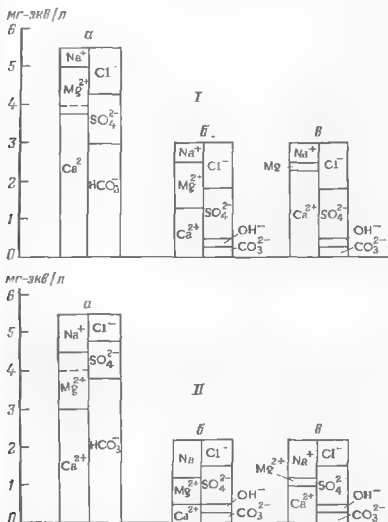


Рис 4-3 Расчетный ионный состав вод I и II групп до обработки (а), после известкования по карбонатному (б) и гидратному (в) режимам.

4-4. Определить расход реагентов и качество известкованной воды при известковании исходной воды следующего состава, мг-экв/л:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} - 1,2; C_{\text{Mg}^{2+}} - 1,2; C_{\text{CO}_3} = 0,3; \text{Щ}_0 - 4,2;$$

$$S_{\text{н.в}} - 350 \text{ мг/л}; O_{\text{н}} - 10 \text{ мг/л } O_2.$$

Известкование производится по карбонатному режиму при  $d_k = 0,3$  мг-экв/л  $\text{FeSO}_4$ .

Решение. Дозу  $\text{CaO}$  определяем по уравнению (4-14) для  $A=1$

$$R'_{\text{из}} \quad \text{Ш}_{\text{и.к}} + \Delta C_{\text{Mg}^{2+}} + C_{\text{CO}_2} + d_k + \alpha,$$

где  $\Delta C_{\text{Mg}}$  — количество удаляемого магния, определяемое из условия, что в осадке взвешенного фильтра доля  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  составляет  $\alpha_m$ , т. е.

$$\Delta C_{\text{Mg}} = \alpha_m \frac{2\text{Ш}_{\text{и.в}} + C_{\text{CO}_2}}{58}. \quad (4-20)$$

Требуемое значение  $\alpha_m = 8+15\%$ . Подставив необходимые значения в (4-20), получим:

$$\Delta C_{\text{Mg}^{2+}} = 8 \frac{2 \cdot 4,2 + 0,3}{58} = 1,2 \text{ мг-экв/л.}$$

Следовательно, в данном примере необходимо ввести гидратный режим известкования с полным осаждением магния. В этом случае сухой остаток известкованной воды по уравнению (4-15) равен:

$$\begin{aligned} S_{\text{мз}} &= 350 - 50(4,2 - 0,7) + 8 \cdot 1,2 + 48 \cdot 0,4 + 37 \cdot 0,3 - 3,5 \cdot 10 = \\ &= 350 - 180 = 170 \text{ мг/л.} \end{aligned}$$

Расход технической извести  $q_{\text{т.ш.}}$ , кг/ч, составит:

$$q_{\text{т.ш.}} = \frac{2,8 Q_{\text{ш.в}} R_{\text{из}}}{p_{\text{из}}} \quad (4-21)$$

или  $q'_{\text{т.ш.}}$ , кг/м<sup>3</sup>:

$$q'_{\text{т.ш.}} = \frac{2,8 R_{\text{из}}}{p_{\text{из}}},$$

где  $Q_{\text{ш.в}}$  — производительность установки (брутто), м<sup>3</sup>/ч;  $p_{\text{из}}$  — содержание  $\text{CaO}$  в техническом продукте, % (принимая 60%).

Подставив значения, получим

$$R'_{\text{из}} = 4,2 + 1,2 + 0,3 + 0,4 + 0,3 = 6,4 \text{ мг-экв/л;}$$

$$q'_{\text{т.ш.}} = 2,8 \cdot 6,4 / 60 = 0,3 \text{ кг/м}^3.$$

Расход  $\text{FeSO}_4$  с учетом семи молекул кристаллизационной воды равен:

$$q_k = \frac{1,83 l_k \mathcal{E} \cdot 10^2}{p_k \cdot 10^2} = \frac{0,4 \cdot 75,9 \cdot 1,83}{98 \cdot 10} = 0,057 \text{ кг/м}^3,$$

где  $\mathcal{E}$  — эквивалентная масса коагулянта;  $p_k$  — доли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в техническом продукте, %.

4-5. На известковую предочистку производительностью 400 м<sup>3</sup>/ч поступает вода следующего состава, мг-экв/л.  $\text{Ж}_0 = 4,5$ ;  $\text{Ж}_{\text{св}} = 3,2$ ; щелочность  $\text{Ш}_0 = 2,5$ ;  $C_{\text{CO}_2} = 0,3$ . Определить расход извести  $\text{CaO}$  при гидратном и карбонатном режимах известкования, а также состав осадка в осветлителе ( $d_k = 0$ ).

Решение В соответствии с уравнениями (4-13) и (4-14) находим

$$R'_{из} = 2,5 + 1,3 + 0,3 + 0,2 = 4,3 \text{ мг-экв/л,}$$

$$R''_{из} = 2,5 + 0,3 + 0,2 = 3,0 \text{ мг-экв/л,}$$

т. е. при карбонатном режиме расход извести в данном примере снижается на 30%, что весьма существенно. Однако если магнезии не удаляться, то осадок в осветлителе будет состоять почти целиком из  $\text{CaCO}_3$ . Такой осадок обладает высокой плотностью и быстрой осаждаемостью. Поддерживать его во взвешенном состоянии трудно, и поэтому в шламоуплотнитель он не попадает, а находится внизу осветлителя. Такой режим зашламливания не всегда оказывается приемлемым. Сделать осадок более легким возможно путем осаждения магнезии в количестве 8—15%  $\text{CaCO}_3$ .

Карбонатный режим контролируется по остаточной концентрации кальция  $\Delta C_{\text{Ca}^{2+}}$  в известкованной воде. Если  $C_{\text{Ca}^{2+}}/C_{\text{HCO}_3^-} > 1$ , то

$$\Delta C_{\text{Ca}^{2+}} \approx C_{\text{Ca}^{2+}} - \text{Щ}_0 + \alpha.$$

Если же  $C_{\text{Ca}^{2+}}/C_{\text{HCO}_3^-} < 1$ , контроль ведется по остаточной концентрации магнезии  $\Delta C'_{\text{Mg}^{2+}}$ , которая примерно будет равна  $\Delta C'_{\text{Mg}^{2+}} \approx \text{Ж}_0 - \text{Щ}_0$ .

В данном примере  $\Delta C_{\text{Ca}^{2+}} \approx 0,9$  мг-экв/л. Если  $\Delta C_{\text{Ca}^{2+}} > 1,0$ , идет излишнее осаждение магнезии. При  $\Delta C_{\text{Ca}^{2+}} \leq 0,7$  доза извести недостаточна.

4-6. Известкуется вода следующего состава, мг-экв/л:  $\text{Ж}_0 = 4,8$ ;  $C_{\text{Ca}^{2+}} = 3,0$ ;  $\text{Щ}_0 = 3,5$ ;  $C_{\text{CO}_2} = 0,2$ . Доза  $\text{FeSO}_4$   $d_k = 22,8$  мг/кг.

Определить количество осаждаемого магнезии при карбонатном режиме известкования, состав осадка, дозу извести.

Решение. Исходная вода относится к водам второй группы. Количество осаждаемого магнезии составляет  $\text{Щ}_0 - C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,5$  мг-экв/л. Следовательно, доза извести равна:

$$R'''_{из} = 2\text{Щ}_{н.в} - C_{\text{Ca}^{2+}} + d_k + C_{\text{CO}_2} + \alpha = 4,7 \text{ мг-экв/л.}$$

Общее количество выпадающего осадка определяется по табл. 4-2, в том числе  $C_{\text{CaCO}_3} = 50(2\text{Щ}_0 + C_{\text{CO}_2})$  и  $C_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 29(\text{Щ}_0 - C_{\text{Ca}^{2+}} - C'_{\text{Mg}^{2+}})$ . Подставляя численные значения, получаем  $C_{\text{CaCO}_3} = 360$  мг/л;  $C_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 14,5$  мг/л при  $C'_{\text{Mg}^{2+}} = 0,35$  мг-экв/л. Ко-

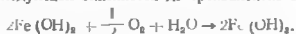
личество осадка от коагулянта при  $a_k = 1$  (пример 4-1) будет равно 22,8 мг/л. Доля  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  по отношению  $\text{CaCO}_3$  составит  $a_m = (14,5/360) \cdot 100 = 4,0\%$ , что является недостаточным. Было бы желательно иметь  $a_m > 5\%$ , поэтому следует увеличить дозу осаждаемого магнезии до 1 мг-экв/л, т. е. увеличить дозу извести.

4-7. Вода обрабатывается в осветлителе известью и коагулянтом  $\text{FeSO}_4$  с дозой  $d_k = 0,8$  мг-экв/л. Определить кислородный режим осветлителя, если концентрация кислорода в исходной воде составляет 4,2 мг/л.

Решение. При коагуляции сернокислым закисным железом вначале образуется гидрат двувалентного железа:



которые в последующем окисляется до трехвалентного:



Для протекания этой реакции с необходимон для практики скоростью, а также для ускорения процесса гидролиза железа значение pH должно быть больше 8. Из приведенной реакции окисления следует, что на 1 мг двувалентного железа расходуется 0,143 мг/л  $\text{O}_2$ . В воду подается  $0,80 \cdot 75,8 = 60,6$  мг/л  $\text{FeSO}_4$  или  $(55,8/151,8) \cdot 60,6 = 22,4$  мг/л Fe, и, следовательно, потребность в кислороде составит  $22,4 \cdot 0,143 = 3,2$  мг/л. Избыток кислорода в обрабатываемой воде  $4,2 - 3,2 = 1$  мг/л недостаточен, желательный избыток больше 2 мг/л. Поэтому в данном случае необходимо осуществить барботаж обрабатываемой воды воздухом для насыщения ее кислородом. Воздух можно ввести в смеситель, обеспечив при этом соответствующие условия для удаления газовой фазы из воды до поступления ее в осветлитель.

4-8. Известковая водоочистка производительностью 60 м<sup>3</sup>/ч брутто расходует в сутки 432 кг известки, содержащей 50% CaO. Определить удельный расход 100%-ной известки, если качество обрабатываемой воды следующее:  $C_{\text{CaO}} = 105$  мг/л;  $C_{\text{MgO}} = 25$  мг/л; щелочность 2,4 мг-экв/л; концентрация растворенной  $\text{CO}_2 = 18$  мг/л. Избыток известки принять 0,3 мг-экв/л;  $d_k = 0$ .

Решение. Расход 100%-ной известки составит  $432 \cdot 0,5 = 216$  кг/сут, или  $216/24 = 9$  кг/ч,  $9 \cdot 10^3/60 = 150$  г/м<sup>3</sup> обрабатываемой воды. Подставив в формулу (4-13) численные значения, приведенные в задаче, найдем требуемое количество известки для обработки воды:

$$R'_{\text{из}} = 2,4 + \frac{25}{20} + \frac{18}{22} + 0,3 = 4,77 \text{ мг-экв/л.}$$

Следовательно, удельный расход известки составит  $150/4,77 = 31,4$  г/л-экв.

4-9. Определить наиболее целесообразный метод обработки легкорастворимыми реагентами-осадителями исходной воды с  $J_{\text{H}} = 4,67$  мг-экв/л,  $J_{\text{Ca}} = 7$  мг-экв/л, концентрацией растворенной  $\text{CO}_2$  20 мг/л.

Решение. Для выбора метода обработки важное значение имеет соотношение между потребностью обрабатываемой воды в ионах  $\text{CO}_3^{2-}$ , которая равна  $J_{\text{Ca}} + \beta$  (см. § 4-3), а количеством их, образующимся в процессе умягчения воды едким натром  $2J_{\text{H}} + C_{\text{CO}_2}$ .

Для данного примера находим:

$$J_{\text{Ca}} + \beta = 7 + 1,5 = 8,5 \text{ мг-экв/л;}$$

$$2J_{\text{H}} + C_{\text{CO}_2} = 2 \cdot 4,67 + 0,91 = 10,25 \text{ мг-экв/л.}$$

Таким образом, для связывания избыточных карбонатных ионов необходимо подавать известь и обрабатывать воду известью и едким натром

#### задачи

4-1. Щелочность известкованной воды при гидратном режиме известкования обуславливается содержанием  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  и  $\text{Ca(OH)}_2$ . Определить количество этих соединений, мг/л, если общая щелочность известкованной воды равна 1,25 мг-экв/л, щелочность по фенolphталеину 0,9 мг-экв/л и отношение  $C_{\text{Ca}^{2+}}/C_{\text{Mg}^{2+}} = 4$ .

Ответ:  $\text{CaCO}_3 = 35$ ;  $\text{Ca(OH)}_2 = 11,1$ ;  
 $\text{Mg(OH)}_2 = 7,25$ .

4-2. В отчетных документах одной водоочистки было указано, что удельный расход 100%-ной извести  $\text{CaO}$  составил 25 г/г-экв  $\text{HCO}_3^-$  при гидратном режиме известкования. Можно ли верить этой цифре? Дать необходимые доказательства.

4-3. Определить, сколько килограммов технической извести перерасходуется в сутки против теоретического количества на водоочистке, рассмотренной в примере 4-8, если не учитывать потери извести с продувочной водой.

Ответ: 46,8 кг.

4-4. На известковой предочистке производительностью 100 т/ч обрабатывают исходную воду следующего состава, мг-экв/л:  $\text{Ж}_c = 4,5$ ;  $\text{Щ}_c = 4,0$ ;  $\text{C}_{\text{CO}_2} = 0,5$ ;  $\text{C}_{\text{MgO}} = 20$  мг/кг. Избыток извести составляет 0,3 мг-экв/л. Определить количество расходуемой в сутки 100%-ной извести и количество выпадающего в осадок  $\text{CaCO}_3$ , если концентрация карбоната кальция, растворенного в известкованной воде, составляет 0,7 мг-экв/л.

Ответ:  $\text{CaO} = 390$  кг/сут;  $\text{CaCO}_3 = 936$  кг/сут.

4-5. Известковая водоочистка производительностью 80 т/ч брутто обрабатывает воду следующего состава:  $\text{C}_{\text{Mg}^{2+}} = 1,5$  мг-экв/л;  $\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = 183$  мг/л и  $\text{C}_{\text{CO}_2} = 15$  мг/л.

Водоочистка работает при избытке извести 0,28 мг-экв/л, расход воды на собственные нужды равен 2,5% количества исходной воды. Определить расход  $\text{CaO}$ , г/м<sup>3</sup>, исходной и обработанной воды

Ответ: соответственно 153 и 157 г/м<sup>3</sup>

4-6. В вихревой реактор объемом 17 м<sup>3</sup> и производительностью брутто 80 м<sup>3</sup>/ч для создания центров кри-

сталлизации было загружено 6 т песка. В процессе известкования на зернах песка кристаллизуется карбонат кальция, и они увеличиваются в размере и массе. Определить, через сколько часов загруженная контактная масса удвоится, если известкуется вода, имеющая щелочность 5 мг-экв/л и содержащая 11 мг/л свободной  $\text{CO}_2$ . Карбонатная щелочность известкованной воды равна 1 мг-экв/л. Расчет вести в предположении, что на зернах песка откладывается только 80% карбоната кальция, выпадающего в осадок.

Ответ через 202,7 ч.

4-7. Определить расход 100%-ной извести на известкование воды следующего состава  $\text{Ж}_0=8$  мг-экв/л;  $\text{C}_{\text{CaO}}=168$  мг/л,  $\text{Щ}_0=5$  мг-экв/л;  $\text{C}_{\text{CO}_2}=17,6$  мг/л. Производительность известковой предочистки равна (брутто) 120 т/ч, избыток извести 0,3 мг-экв/л.

Ответ: 25,8 кг/ч.

4-8. По условиям предыдущей задачи определить количество карбоната кальция, выделяющегося в виде осадка за сутки. При расчете не учитывать количество  $\text{CaCO}_3$ , находящееся в растворе при карбонатной щелочности известкованной воды, равной 0,9 мг-экв/л.

4-9. Если выпавший при известковании в осадок  $\text{CaCO}_3$  собрать, высушить и обжечь, то можно получить известь  $\text{CaCO}_3=\text{CaO}+\text{CO}_2$ . Определить по условиям задачи 4-7, достаточно ли будет того количества извести, которое можно получить обжигом осадка  $\text{CaCO}_3$ , или же необходим дополнительный расход извести? Потери карбоната кальция при обжиге принять 15%.

Ответ: достаточно.

Примечание. Более строго подобная задача решена в [25]. Авторы учитывают то обстоятельство, что получающийся в осветлителе осадок содержит балласт  $\text{C}_6$ , мг/л, доля которого при повторном многократном обжиге осадка  $\text{CaO}$  связывается некоторыми компонентами балласта ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.). В конечном итоге доля  $\text{CaO}$ , %, в обожженном осадке при многократном его использовании будет стремиться к следующему значению:

$$\text{CaO}=100\left[1-\frac{\text{C}_6}{\text{Щ}_0}(1+p)\right],$$

где  $p$  - коэффициент связывания (доля балласта связывающегося с  $\text{CaO}$ ).

Если  $p \approx 0,5$ ,  $C_b = 0,15 \cdot 2 \text{ Щ}_{\text{н.в.}}$ , то доля  $\text{CaO}$  по этой формуле будет равна примерно 85%.

4-10. Необходимо обработать известью 100 л воды, качество которой приведено в задаче 4-7. Определить: а) количество прибавляемой в воду 100%-ной извести; б) количество выпадающего шлама за вычетом остающегося<sup>1</sup> в растворе 35 мг/л  $\text{CaCO}_3$  и 8 мг/л  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; в) состав осадка, т. е. отношение  $C_{\text{CaCO}_3}/C_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$  в эквивалентных единицах.

Ответ: а) 22,68 г; б) 55,5 г; в) 5,4.

4-11. Определить расход, кг/ч, технической извести для известковой предочистки производительностью брутто  $Q_{\text{н.в.}}$ , т/ч. Доза  $\text{CaO}$  равна  $R'_{\text{из}}$ , мг-экв/л, а содержание  $\text{CaO}$  в техническом продукте составляет  $C_{\text{из}}$ , %.

4-12. Определить количество, мг-экв/л,  $\text{CaCO}_3$ , образующегося при известковании воды, в которой концентрация ионов  $\text{HCO}_3^-$  равна  $a$ , а растворенной в воде  $\text{CO}_2$  —  $b$ , мг/л.

4-13. Руководствуясь уравнениями реакций известкования, показать, что теоретическая доза извести  $R'_{\text{из}}$  равна:

$$R'_{\text{из}} = \text{Щ}_0 + C_{\text{Mg}^{2+}} + C_{\text{CO}_2}.$$

4-14. В лаборатории был выполнен следующий опыт: в прозрачный раствор гидрата окиси кальция концентрацией 10 мг-экв/л при помощи кольцевой трубки с отверстиями начали пропускать углекислый газ. Вначале раствор помутнел и приобрел молочный цвет, затем, по мере дальнейшего пропуска  $\text{CO}_2$ , раствор начал светлеть и сделался вновь прозрачным. Объяснить эти явления и определить количество всей связанной углекислоты.

Ответ: 440 мг/кг.

4-15. Было внесено предложение заменить в содоизвестковом процессе известь едким баритом  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Можно ли принять это предложение? Будут ли получены какие-либо преимущества?

4-16. Какими соединениями, растворенными в исходной воде, будет определяться расход  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , если воду обрабатывать этим реагентом?

<sup>1</sup> Растворимость углекислого кальция при 298 К составляет 69 мг/л. Однако известкованная вода обычно является пересыщенным раствором углекислого кальция.

### 4.3. УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ ПО МЕТОДУ ОСАЖДЕНИЯ

Под умягчением воды понимают удаление из нее катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и замену их натрием. По методу осаждения эти катионы удаляются в виде труднорастворимых соединений  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Для этого исходную воду обрабатывают реагентами-осадителями, содержащими в своем составе анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  или  $\text{OH}^-$ .

К таким реагентам, используемым в водоподготовке, относятся  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В зависимости от качества исходной воды и применяемых реагентов различают следующие способы обработки: содовом-едконоатровый; едконоатровый; содовом-едконоатровый катионообедконоатровый.

#### СОДОИЗВЕСТКОВАНИЕ

Этот способ универсален, т. е. содой и известью могут обрабатываться воды почти любого состава. Жесткость обработанной воды снижается до 300–400, а при большом подогреве (363–368 К) — и до 200 мкг-экв/л. Известью удаляются (снижаются) жесткость карбонатная  $J_K$ , магниевая  $C_{\text{Mg}^{2+}}$  и  $\text{CO}_2$ . Некарбонатная жесткость, состоящая после известкования в основном из соединений кальция, удаляется  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Расход извести определяется по формулам (4-13) и (4-14), а соды по формулам:

$$R_{\text{сд}} = J_{\text{нк}} + d_K + \beta; \quad (4-22)$$

$$q_{\text{сд}} = \frac{5,3 Q_{\text{н.в}} R_{\text{сд}}}{C_{\text{сд}}}, \quad (4-23)$$

где  $R_{\text{сд}}$  — мг-экв/л;  $q_{\text{сд}}$  — кг/ч;  $\beta$  — избыток соды, приливаемый в пределах 1–1,5 мг-экв/л;  $C_{\text{сд}}$  — содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в техническом продукте, %.

#### ОБРАБОТКА ВОДЫ ЕДИМ НАТРОМ

При обработке воды  $\text{NaOH}$  ионы  $\text{HCO}_3^-$  превращаются в  $\text{CO}_3^{2-}$ :





Количество образующихся ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  равно  $2\text{Ш}_0 + \text{С}_{\text{CO}_2}$ . Если избыток ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в умягченной воде составляет  $\beta$ , то

$$2\text{Ш}_0 + \text{С}_{\text{CO}_2} = \text{С}_{\text{Ca}^{2+}} + \beta. \quad (4-24)$$

Если  $2\text{Ш}_0 + \text{С}_{\text{CO}_2} > \text{С}_{\text{Ca}^{2+}} + \beta$ , то в обрабатываемую воду необходимо добавлять ионы  $\text{Ca}^{2+}$  для связывания избыточного количества  $\text{CO}_3^{2-}$ . При  $2\text{Ш}_0 + \text{С}_{\text{CO}_2} < \text{С}_{\text{Ca}^{2+}} + \beta$  будет ощущаться недостаток  $\text{CO}_3^{2-}$  для связывания имеющегося  $\text{Ca}^{2+}$ . Поэтому в воду следует ввести  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и только при выполнении равенства (4-24) обработка может вестись одним  $\text{NaOH}$ . Расход реагентов определяется по следующим формулам:

$$\left. \begin{aligned} R_{\text{NaOH}} &= 40 (\text{Ш}_0 + \text{С}_{\text{Mg}}^* + \text{С}_{\text{CO}_2} + d_{\text{к}} + a); \\ R_{\text{NaOH}} &= 40 (\text{Ш}_0 + \text{С}_{\text{Mg}} + \text{С}_{\text{CO}} + d_{\text{к}} + a); \\ R_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= 53 (\text{С}_{\text{Ca}} - 2\text{Ш}_0 - \text{С}_{\text{CO}_2} + \beta); \\ R_{\text{Ca}^{2+}} &= 28 (2\text{Ш}_0 + \text{С}_{\text{CO}_2} - \text{С}_{\text{Ca}} - \beta); \\ R_{\text{NaOH}} &= 40 (\text{Ж}_{\text{вк}} + d_{\text{к}} + a + \beta). \end{aligned} \right\} \quad (4-25)$$

#### СОДОВО-РЕГЕНЕРАТИВНЫЙ ПРОЦЕСС

При обработке воды реагентами-осадителями иногда в осветлитель или в питательный бак подают продувочную воду котлов для использования содержащихся в ней щелочных реагентов — едкого натра и кальцинированной соды. Такой метод обработки воды носит название содово-регенеративного или просто регенеративного. Рециркуляция котловой воды в этом процессе обуславливает увеличение сухого остатка умягченной, а следовательно, и питательной воды, что вызывает увеличение размера продувки котла. Хотя в этом случае часть продувочной воды возвращается снова в котел, т. е. не теряется, однако большие продувки не всегда приемлемы. Поэтому в оборот, т. е. на водоочистку, может быть направлена лишь некоторая доля  $q_1$  продувочной воды, которая может быть определена расчетным путем.

\*  $\text{С}_{\text{Mg}} = \text{С}_{\text{Mg}^{2+}}; \text{С}_{\text{Ca}} = \text{С}_{\text{Ca}^{2+}}$ .

Введем следующие обозначения:  $x$  — снижение сухого остатка продувочной воды, мг/кг, эквивалентное 1 мг-экв/кг  $\Pi_0$ , расходуемой на умягчение воды,  $y$  — снижение сухого остатка обрабатываемой воды, мг/кг, соответствующее 1 мг-экв/кг  $\mathcal{K}_K$ ;  $\Pi_0$ ,  $\Pi_K$ ,  $\Pi_r$  — соответственно общая, карбонатная и гидратная щелочность котловой воды, мг-экв/кг;  $a_{и в}$  — добавка обрабатываемой воды в питательную систему котлов, доли;  $p_v$  — продувка котлов по питательной воде, доли от единицы;  $S_{п.в}$ ,  $S_{к.в}$  — максимально допустимый сухой остаток соответственно питательной и котловой воды, мг/кг;  $S_{с в}$  — сухой остаток исходной (сырой) воды, мг/кг.

Тогда может быть написано следующее очевидное балансовое равенство:

$$S_{п.в} = a_{и в} (S_{и п} - y \mathcal{K}_K) + p_v \Phi_1 (S_{к.в} - x \Pi_0), \quad (4-25a)$$

откуда находим

$$\Phi_1 = \frac{S_{п.в} - a_{с.п} (S_{и п} - y \mathcal{K}_K)}{p_v (S_{к.в} - x \Pi_0)}. \quad (4-25b)$$

Теоретическое значение  $x$  определяется следующим выражением:

$$x = 13a_K + 17, \quad (4-25в)$$

в котором  $a_K$  — карбонатная щелочность котловой воды, выраженная в долях от  $\Pi_0$ , т. е.  $a_K = \Pi_K / \Pi_0$ .

Примерное значение  $y \mathcal{K}_K$  можно определить по следующим приближенным формулам:

$$y \mathcal{K}_K = 50 (\mathcal{K}_K - \Pi_K) - 8C_{Mg},$$

если  $C_{Ca} / \mathcal{K}_K > 1$ ,

■

$$y \mathcal{K}_K = 50 (C_{Ca} - \Pi_K) + 42 (\mathcal{K}_K - C_{Ca}) - 8 \mathcal{K}_{Mg},$$

если  $C_{Ca} / \mathcal{K}_K < 1$ ,

где  $\Pi_K$  — щелочность, обусловленная  $\text{CaCO}_3$ .

В равенстве (4-25a) первое слагаемое характеризует количество примесей, вносимых в питательную воду умягченной водой; количество примесей, вносимых в цикл продувочной водой, направляемой на регенерацию, определяется вторым слагаемым. Регенеративный цикл, очевидно, неосуществим, если

$$S_{п.в} = a_{и в} (S_{и в} - y \mathcal{K}_K). \quad (4-25г)$$

Второе ограничение в применении регенеративного цикла вызывается качеством исходной воды и составом

щелочности котловой воды. В общем случае, очевидно, должно соблюдаться равенство между поступающим в цикл с продувочной водой количеством  $\text{NaOH}$  ( $\varphi_2 p_{\text{в}} \text{Ш}_\Gamma$ ) и потребностью в нем ( $R_{\text{н}}, a_{\text{н.в.}}$ ), т. е.

$$\varphi_2 p_{\text{в}} \text{Ш}_\Gamma = R_{\text{н}} a_{\text{н.в.}}, \quad (4-25\text{д})$$

где  $R_{\text{н}}$  — доза  $\text{NaOH}$ , равная  $(\text{Ж}_\kappa + C_{\text{Мг}} + C_{\text{CO}_2} + \alpha)$ , мг-экв/кг;  $\varphi_2$  — доля продувочной воды, направляемой в обратный регенеративный цикл по условию состава щелочности котловой воды.

Отсюда

$$\varphi_2 = \frac{R_{\text{н}} a_{\text{н.в.}}}{p_{\text{в}} \text{Ш}_\Gamma}. \quad (4-25\text{е})$$

Если  $\varphi_2 > 1$ , то ограничения по щелочности котловой воды снимаются. Продувочная вода может быть полностью использована при условии  $\varphi_1 = \varphi_2 = 1$ .

Баланс кальцинированной соды при регенеративном процессе может быть представлен следующим уравнением:

$$a_{\text{н.в.}} (C_{\text{Ca}^{2+}} + \beta_{\text{р}}) = a_{\text{н.в.}} (2\text{Ж}_\kappa + C_{\text{CO}_2}) + p_{\text{в}} \text{Ш}_\kappa \varphi_2 + d_{\text{с}} a_{\text{н.в.}}$$

в котором  $a_{\text{н.в.}} (C_{\text{Ca}^{2+}} + \beta_{\text{р}})$  определяет потребность обрабатываемой воды в соде;  $a_{\text{н.в.}} (2\text{Ж}_\kappa + C_{\text{CO}_2})$  — количество соды, образующейся при реакциях умягчения воды едким натром;  $\varphi_2 p_{\text{в}} \text{Ш}_\kappa$  — количество соды, вносимое в обрабатываемую воду продувочной котловой водой;  $d_{\text{с}} a_{\text{н.в.}}$  — дополнительная дозировка соды. Если

$$a_{\text{н.в.}} (C_{\text{Ca}^{2+}} + \beta_{\text{р}}) = a_{\text{н.в.}} (2\text{Ж}_\kappa + C_{\text{CO}_2}) + \varphi_2 p_{\text{в}} \text{Ш}_\kappa,$$

то дополнительный расход соды не требуется.

Пользуясь этими формулами, следует иметь в виду, что некоторые из них дают лишь приближенные результаты, которые, однако, могут быть использованы при оценке эффективности регенеративного процесса.

Пример 1

4-10. Определить способ обработки и расход реагентов для вод следующего состава мг-экв/л: а)  $\text{Ш}_\kappa = 2,8$ ;  $\text{Ж}_\kappa = 4,2$ ;

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = 3,2; C_{\text{Mg}^{2+}} = 1,0; C_{\text{CO}_2} = 0,3; \alpha = 0,2; \beta_{\text{р}} = 1,0;$$

$$\text{б) } \text{Ш}_\kappa = 1,6; C_{\text{Ca}^{2+}} = 1,0; C_{\text{Mg}^{2+}} = 1,4; C_{\text{CO}_2} = 0,7; \alpha = 0,2; \beta_{\text{р}} = 0,8.$$

Решение. Для воды (а)  $2Щ_0 + C_{CO_2} > C_{Ca^{2+}} + \beta$  и, следовательно, обработку нужно вести NaOH с дозировкой со щелочи 1:1 калция. Если ввести в воду NaOH в количестве, г-экв/л,

$$q_{NaOH} = Щ_0 + C_{Mg^{2+}} + C_{CO_2} + \alpha,$$

то концентрация ионов  $CO_3^{2-}$  составит  $2 \cdot 2,8 + 0,3 = 5,9$  мг-экв/л, в то время как  $C_{Ca^{2+}} + \beta$  равна всего 4,2 мг-экв/л, т.е. в обработанной воде останется  $Na_2CO_3$  в количестве 1,7 мг-экв/л, а вместе с и быком NaOH (а) щелочность ее будет 1,9 мг-экв/л что следует считать высоким значением. Поэтому едким натром следует нейтрализовать только долю  $Щ_0$ , равную  $x$ . Она может быть определена из уравнения, аналогичного (4-24):

$$2x + C_{CO_2} = C_{Ca^{2+}} + \beta,$$

откуда

$$x = \frac{C_{Ca^{2+}} + \beta - C_{CO_2}}{2}.$$

Щелочность  $Щ_0 - x$  может быть нейтрализована  $Ca(OH)_2$ . Тогда расход реагентов составит:

$$q_{NaOH} = \frac{C_{Ca^{2+}} + \beta - C_{CO_2}}{2} + C_{Mg^{2+}} + \alpha;$$

$$q_{CaO} = Щ_0 - x.$$

Подставив численные значения, найдем

$$x = \frac{3,2 + 1,0 - 0,3}{2} = 1,95 \text{ мг-экв/л},$$

$$Щ_0 - x = 2,8 - 1,95 = 0,85 \text{ мг-экв/л}; q_{NaOH} = 3,15 \text{ мг-экв/л};$$

$$q_{CaO} = 0,85 \text{ мг-экв/л}.$$

Возможен и второй вариант обработки. Он состоит в том, что едкий натр добавляется в воду в размере полной дозы. Избыток ионов  $CO_3^{2-}$  в количестве 1,7 мг-экв/л связывается раствором  $CaCl_2$ , вводимым в обрабатываемую воду. В этом случае сухой остаток обработанной воды будет несколько выше, чем в первом и расход  $q_{NaOH}$  больше.

Для воды (б) также  $2Щ_0 + C_{CO_2} > C_{Ca^{2+}} + \beta$ . Однако эта вода характеризуется еще и соотношением  $Ж_0 = Щ_0$ , которое позволяет обрабатывать ее одной известью:



доза, мг-экв/л, которой должна быть в этом случае равна:

$$q_{CaO} = Щ_0 + C_{Mg^{2+}} + C_{Ca^{2+}}.$$

Несмотря на это, небольшая присадка NaOH в воду необходима для поддержания избыточной концентрации ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  в размере  $\beta$ , что позволит снизить остаточную жесткость обрабатываемой воды. Таким образом, расход реагентов, мг-экв/л, составит:

$$q_{\text{NaOH}} = \beta + \alpha = 1,0; \quad C_{\text{CaO}} = \text{Щ}_0 - (\beta + \alpha) + C_{\text{CO}_2} = 5,5.$$

Второй вариант обработки аналогичен упомянутому выше: вода обрабатывается едким натром, доза которого рассчитывается на полную потребность. Избыточная щелочность в количестве

$$\Delta \text{Щ} = 2\text{Щ}_0 + C_{\text{CO}_2} - C_{\text{Ca}^{2+}} - \beta = 5,7 \text{ мг-экв/л}$$

удаляется  $\text{CaCl}_2$ , вводимым в воду в том же количестве (5,7 мг-экв/л). Этот вариант более дорогой и связан с увеличением сухого остатка обрабатываемой воды. Так, в первом варианте сухой остаток исходной воды будет снижен примерно на  $\Delta S_0 = 50C_{\text{Ca}^{2+}} + 42C_{\text{Mg}^{2+}} \approx 219 \text{ мг/л}$ .

Во втором он будет увеличен на

$$\Delta S_0 = 8,5C_{\text{Ca}^{2+}} + 16,5C_{\text{Mg}^{2+}} \approx 50 \text{ мг/л}.$$

4-11. Определить способ обработки и расход реагентов для воды следующего состава, мг-экв/л:

$$\text{Щ}_0 = 2,1; \quad C_{\text{Ca}^{2+}} = 5,8; \quad C_{\text{Mg}^{2+}} = 1,8; \quad C_{\text{CO}_2} = 0,3; \quad \beta = 0,8; \quad \alpha = 0,2.$$

Решение. Для этой воды  $2\text{Щ}_0 + C_{\text{CO}_2} < C_{\text{Ca}^{2+}} + \beta$  и обработка должна вестись по способу — NaOH +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Тогда NaOH равен  $\text{NaOH} = \text{Щ}_0 + C_{\text{Mg}^{2+}} + \alpha = 4,1 \text{ мг-экв/л}$ ,  $q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = C_{\text{Ca}^{2+}} - 2\text{Щ}_0 - C_{\text{CO}_2} + \beta = 2,1 \text{ мг-экв/л}$ .

Из рассмотренных способов умягчения наиболее универсальным является содоизвестковый, которым можно заменить все остальные. Однако обработка воды NaOH совместно с  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  во многих случаях оказывается более удобной, поскольку исключается сравнительно громоздкий способ приготовления раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Но при наличии порошкообразной извести (пушонки) использование извести становится столь же удобным, как и раствора NaOH, и, следовательно, содоизвестковый способ окажется вполне конкурентоспособным. Следует отметить, что современные котлы отличаются высокими форсировкой тепловых процессов, что требует глубокого умягчения питательной воды, которое может быть достигнуто только применением комплексных способов умягчения.

#### ЗАДАЧИ

4-17. Прибавляемая в воду при содоизвестковом процессе кальцинированная сода расходуется на осаждение только ионов кальция согласно уравнению  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$ . Несмотря на это, расход соды, определяемый формулой (4-22), зависит от значения пекар-

бонатной жесткости, обусловливаемой, вообще говоря, соединениями кальция и магния. Дать объяснения этому кажущемуся несоответствию.

4-18. Можно ли рассчитать расход кальцинированной соды по формуле (4-22) при обработке воды едким натром и кальцинированной содой? Почему?

4-19. В отчетных данных одной содоизвестковой водоочистки было указано, что расход 100%-ной кальцинированной соды на умягчение 1000 т исходной воды с некарбонатной жесткостью 2,5 мг-экв/л составляет 166,5 кг. Избыток соды при этом составлял 1,2 мг-экв/л,  $d_k=0$ . Проверить правильность приведенного значения расхода соды.

4-20. Содоизвесткованная вода характеризуется следующим качеством: жесткость остаточная 0,55 мг-экв/л, щелочность по фенолфталеину 0,325 и по метилоранжу 0,125 мг-экв/л. Правильно ли работает водоочистка и достаточна ли дозировка реагентов?

4-21. Сменному химнику было сообщено, что содоизвесткованная вода, несмотря на высокую общую щелочность в 2,3 мг-экв/л, характеризуется большой остаточной жесткостью  $J_o=1,35$  мг-экв/л. Щелочность по фенолфталеину составляла при этом 2,2 мг-экв/л. Рассмотрев эти данные, сменный химик отметил неправильную дозировку реагентов и дал указания, как ее исправить. В чем состояла неправильность дозировки реагентов?

4-22. После выполнения указаний сменного химника по устранению неправильности в дозировке реагентов (см. задачу 4-21) качество содоизвесткованной воды стало следующим, мг-экв/л: остаточная жесткость 0,25; общая щелочность 1,5 и щелочность по фенолфталеину 0,9. Какие указания были даны сменным химником, если судить по приведенным цифрам?

4-23. В лабораторию была доставлена проба воды без надписи и этикетки. Чтобы определить, какую воду или раствор представляет эта проба, был сделан ее анализ, который показал, мг-экв/л: жесткость общую 10; щелочность общую 10 и по фенолфталеину 10. Что это за вода?

4-24. Доставленная в лабораторию проба содоизвесткованной воды была лаборантом профильтрована в открытый большой стакан и подвергнута анализу, который показал: общую щелочность 1,5; щелочность по фенолфталеину 0,9 и метилоранжу 0,6 мг-экв/л. Спустя

некоторое время эти цифры были проверены старшим лаборантом; выполнив анализ сам, он нашел  $\text{Щ}_\phi = 0,8$  мг-экв/л и  $\text{Щ}_m = 0,7$  мг-экв/л. Контрольный анализ этой же пробы, проведенный через некоторое время после второго анализа, показал  $\text{Щ}_\phi = 0,75$  мг-экв/л и  $\text{Щ}_m = 0,75$  мг-экв/л. Объяснить подобную эволюцию состава щелочности. Жесткость оставалась неизменной и равной 0,23 мг-экв/л.

4-25. Исходная вода следующего состава, мг/л:  $C_{\text{Ca}^{2+}} = 32$ ,  $C_{\text{HCO}_3^-} = 122$  и  $C_{\text{CO}_3} = 13,2$  обрабатывается одним едким натром, избыток которого составляет 0,2 мг-экв/л. Определить общую щелочность обработанной воды.

Ответ: 3,2 мг-экв/л.

4-26. Взято 10 л исходной воды следующего состава:  $\text{Ж}_o = 11,7$  мг-экв/л;  $C_{\text{Ca}^{2+}} = 121,4$  мг/л;  $C_{\text{CO}_3} = 5$  мг/л;  $\text{Ж}_k = 5,4$  мг-экв/л. Сколько необходимо ввести в это количество воды кальцинированной соды, чтобы получить умягченную воду с избытком  $q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,2$  мг-экв/л.

Ответ: 3,96 г.

4-27. Чему будет равна остаточная жесткость умягченной воды по условиям задачи 4-26, если в растворе оставалось 40 мг/л  $\text{CaCO}_3$

Ответ: 6,23 мг-экв/л.

4-28. Исходная вода следующего состава:  $\text{Ж}_o = 5,4$ ;  $\text{Ж}_k = 1,8$  мг-экв/л;  $C_{\text{Ca}^{2+}} = 70$ ;  $C_{\text{CO}_3} = 11$  мг/л может быть обработана или  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , или  $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ . В каком случае количество образующегося осадка будет меньше? В обоих случаях количество остающегося в растворе  $\text{CaCO}_3$  составляет 35 мг/л и  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 0,28$  мг-экв/л.

4-29. На водоочистке производительностью 60 т/ч брутто умягчается вода, качество которой приведено в предыдущей задаче. Определить количество осадка, состоящего из гидроксидов магния и карбоната кальция, выпадающего в процессе умягчения в осветлителе за сутки, в случае обработки воды  $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (а) и  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (б) при условии, что остаточное содержание в умягченной воде  $\text{CaCO}_3 = 0,3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 0,2$  мг-экв/л.

Ответ: а) 595 кг; б) 271 кг.

4-30. Состав исходной воды следующий, мг-экв/л:  $J_{\text{K}}$ ;  $C_{\text{Ca}^{2+}}$ ,  $C_{\text{Mg}^{2+}}$ ,  $C_{\text{CO}_3}$ ; содержание в умягченной воде  $\text{CaCO}_3 - a'$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2 - b'$ . Определить количество выпадающего  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ , мг-экв/л, при обработке воды: а) содой и известью; б) содой и едким натром.

Ответ: а)  $(2J_{\text{K}} + C_{\text{CO}_3} - a') + (C_{\text{Mg}^{2+}} + b')$ ;

б)  $(C_{\text{Ca}^{2+}} - a') + (C_{\text{Mg}^{2+}} - b')$ .

4-31. В котельной, оборудованной котлами давлением 1,0 МПа и общей паропроизводительностью 20 т/ч, предполагается организовать умягчение добавочной воды по схеме содово-регенеративного цикла. Определить долю продувочной воды, направляемой в регенеративный цикл, по значению сухого остатка и по щелочности для исходной воды следующего качества, мг-экв/л:  $J_{\text{K}} = 3,9$ ;  $J_{\text{K}} = 2$ ;  $C_{\text{Ca}^{2+}} = 2,2$ ;  $C_{\text{CO}_3} = 0,5$ ; сухой остаток

234 мг/л. Добавка исходной воды в питательную систему составляет 80%. Режим котловой воды определяется количеством сухого остатка, предельное значение которого составляет 2,5 г/кг при  $p_{\text{в}} = 8\%$ , и щелочности котловой воды 26 мг-экв/кг. Состав щелочности котловой воды принять в соответствии с давлением пара в котле,  $yJ_{\text{K}}$  и  $x$  в формуле (4-25а) определить расчетным способом,  $Щ_{\text{K}}$  принять равной 0,3 мг-экв/кг.

Ответ:  $\varphi_1 \approx 0,44$ ;  $\varphi_2 > 1$ .

4-32. Каков будет сухой остаток питательной воды по условиям предыдущей задачи, если в регенеративный цикл направить 80% продувочной воды? Какова была бы продувка котлов при этом, если бы предельное значение сухого остатка котловой воды составляло 2,5 г/кг.

Ответ: 248 мг/кг;  $p_{\text{в}} = 9,9\%$ .

4-33. По условиям задачи 4-31 определить количество едкого натра, которое необходимо дополнительно ввести в осветлитель, чтобы полностью смягчить воду при  $\varphi_1 = 0,34$ . Дозу этого реагента подсчитать без избытка.

Ответ: 3,32 мг-экв/л.

4-34. Какую щелочность будет иметь умягченная и питательная вода при условии ее полного умягчения дополнительной дозировкой едкого натра в количестве 3,32 мг-экв/л (см. предыдущую задачу)? Какова будет щелочность котловой воды в этом случае при  $p_{\text{в}} = 8\%$ ?



Ответ:  $Ш_{у.п.}=2,67$ ;  $Ш_{п.в.}=2,13$ ,  
 $Ш_{к.в.}=26,7$  мг-экв/кг.

4-35. Определить по условиям задачи 4-31 суточную экономно-едкого натра, получаемую в результате осуществления регенеративного процесса.

Ответ: 5,92 кг/сут.

4-36. В котельной установлены неэкранированные котлы давлением 1,6 МПа, общей паропроизводительностью 27 т/ч, водный режим которых характеризуется предельными значениями сухого остатка (6,0 г/кг) и щелочности (30 мг-экв/кг). Исходная вода, поступающая на водоочистку, умягчается по схеме содово-регенеративного цикла и имеет следующий состав:  $Ж_0=7$  мг-экв/л;  $C_{Ca^{2+}}=5,64$  мг-экв/л;  $C_{HCO_3^-}=201,3$  мг/л;

$C_{CO_2}=15$  мг/л; сухой остаток равен 654 мг/л. Возврат конденсата составляет 55%; продувка котлов  $p_p=5\%$ . Карбонатная щелочность умягченной воды равна 0,7 мг-экв/л. Рассчитать для этих условий содово-регенеративный процесс, т. е. определить: а) количество продувочной воды, кг/ч, направляемое на регенерацию; б) количество дополнительно вводимых реагентов, мг-экв/кг, питательной воды; в) количество реагентов, сэкономленных за сутки; г) качество питательной воды по щелочности и сухому остатку. При расчете состав щелочности котловой воды взять согласно давлению в котле; избыток едкого натра в умягченной воде принять равным нулю; избыток соды 1,2 мг-экв/л.

Ответ: а) 223 кг/ч; б)  $(NaOH)=2,3$  мг-экв/кг;  $Na_2CO_3=0$ ;  
 в)  $NaOH=3,84$  кг/сут; г)  $S_{п.в.}=-286$  мг/кг;  $Ш_0=1,74$  мг-экв/кг.

4-37. Определить продувку котла по сухому остатку (а) и щелочности, б) по условиям предыдущей задачи, считая, что на водоочистку подается 75% продувочной воды. Предельное значение сухого остатка и щелочности котловой воды не может быть увеличено.

#### 4-4. ДОЗИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ РЕАГЕНТОВ

ДОЗАТОРМ ВЫТЕСНИТЕЛИ ПОСПЛАВКОВОГО ТИПА

Дозатор этого типа, схема которого приведена на рис. 4-4, наиболее прост в устройстве и обслуживании.

Он может использоваться при дозировке легкорастворимых соединений — растворов кислоты, щелочи, коагулянта, полиакриламда. В бак 2, заполняемый раствором реагента плотностью  $\rho_{\text{пр}}$ , кг/л, помещается поплавок 1, в который поступает  $m$ -я доля обрабатываемой воды, т. е.  $(Q_{\text{ав}}/m) 10^3 = V_{\text{в}}$ , л/ч. Соответственно из бака 2 в воронку 3 и далее по назначению вытекает раствор в объеме  $V_{\text{р}}$ , л/ч.

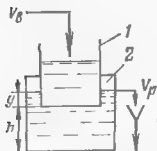


Рис 4-4 Схема дозатора вытеснителя поплавок-плавкового типа

$$V_{\text{р}} = V_{\text{в}} \frac{\rho_{\text{в}}}{\rho_{\text{пр}}} \quad (4-26)$$

Изменяя значение  $m$  и тем самым  $V_{\text{в}}$ , можно увеличить или уменьшить дозу раствора. С другой стороны,

$$V_{\text{р}} = \frac{Q_{\text{в}} \cdot d_{\text{р}} \cdot \mathcal{E}}{\rho_{\text{пр}} C_{\text{р}} \cdot 10}, \quad (4-27)$$

где  $d_{\text{р}}$ ,  $\mathcal{E}$ ,  $C_{\text{р}}$  — соответственно доза, мг-экв/л, эквивалентная масса, мг/экв, и концентрация реагента, %.

Обозначим площадь сечения поплавка 2  $F_{\text{п}}$ ,  $\text{м}^2$ , тогда время срабатывания раствора  $t_{\text{р}}$ , ч, залитого в бак 1, равно:

$$t_{\text{р}} = \frac{10^4 \rho_{\text{пр}} F_{\text{п}} h C_{\text{р}}}{d_{\text{р}} \mathcal{E} Q_{\text{ав}}} \quad (4-28)$$

Если задать  $t_{\text{р}}$ , то можно определить необходимый объем раствора  $F_{\text{п}} h$ ,  $\text{м}^3$ , при данном  $C_{\text{р}}$ . Желательно иметь  $t_{\text{р}} \geq 12$  ч.

4-12. Определить основные размеры дозатора-вытеснителя для раствора NaOH при подделчивании 50  $\text{м}^3/\text{ч}$  воды на 1,2 мг-экв/л. Решение. Приняв концентрацию раствора NaOH  $C_{\text{р}} = 10\%$ , по уравнению (4-27) найдем:

$$V_{\text{р}} = \frac{50 \cdot 1,2 \cdot 40}{1,1 \cdot 10 \cdot 10} = 22 \text{ л/ч.}$$

Объем поступающей в поплавок воды равен (4-26):

$$V_{\text{в}} = 1,1 \cdot 22 = 24 \text{ л/ч,}$$

или  $24 \cdot 24 \approx 580 \text{ л/сут.}$  Объем поплавка примем больше на 20%,  $F_{\text{п}} h = 1,2 \cdot 580 = 700 \text{ л;}$  при  $h = 1200 \text{ мм}$   $F_{\text{п}} = 0,7/1,2 \approx 0,6 \text{ м}^2$ . Диаметр поплавка  $d = \sqrt{0,6/0,785} = 0,88 \text{ м}$ . При толщине стенки 1,5 мм масса поплавка составит примерно 40 кг, что даст осед. у его в растворе приблизительно 60 мм. Диаметр бака 2 следует принять на 100 мм больше. Как видно из расчета, дозаторы-вытеснители поплавок-плавкового

типа достаточно громоздки требуют специального делителя воды (водораспределителя) и поэтому применяются главным образом на небольших установках. К достоинствам их следует отнести простоту устройства и обслуживания, надежность в работе.

#### СИФОННЫЕ ДОЗАТОРЫ

Схема сифонного дозатора приведена на рис. 4-5. Обработываемая вода в количестве  $Q_{н.в}/m$  подается в дозатор и вытекает далее из отверстия в воронку. Уровень воды  $H$  может изменяться от некоторого минимального значения до  $H$  путем дросселирования сливного

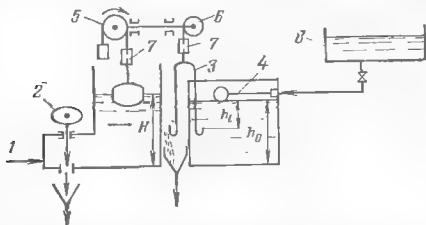


Рис. 4-5. Схема сифонного дозатора.

1 — поступление воды из водоотделителя; 2 — регулятор уровня  $H$ ; 3 — сифонная трубка; 4 — регулятор уровня раствора реагента; 5, 6 — поплавки; 7 — сливной трубопровод; 8 — бак рабочего раствора реагента

отверстия. Зависимость высоты уровня  $H$  от производительности водоочистки определяется равенством

$$q_v = Q_{н.в}/m = 3600 f_n \mu \sqrt{2gH}, \quad (4-29)$$

где  $f_n$  — площадь сечения сливного отверстия,  $m^2$ ;  $\mu$  — коэффициент расхода.

Объем раствора  $V_p$ , л/ч, который требуется подать в обрабатываемую воду, определяется формулой (4-27), которую можно написать в таком виде:

$$V_p = Q_{н.в} N, \quad (4-30)$$

где

$$N = \frac{d_p \vartheta}{C_p \cdot 10^3}$$

С другой стороны, для подачи такого количества раствора необходимо погрузить сифонную трубку

в раствор реагента на глубину  $h_i$ , м, определяемую из соотношения

$$V_p = Q_{п.н} N = f_{тр} \mu_{тр} 3,6 \cdot 10^4 \sqrt{2gh_i} \quad (4-31)$$

где  $f_{тр}$  — площадь сечения сифонной трубки, м<sup>2</sup>;  $\mu_{тр}$  — коэффициент расхода трубки.

Обозначив  $A_i = 3,6 \cdot 10^4 f_{тр} \mu_{тр} \sqrt{2g}$ , из уравнения (4-31) получим:

$$h_i = \left( \frac{NQ_{п.н}}{A_i} \right)^2. \quad (4-32)$$

Кроме того, желательно, чтобы  $h_i \approx 0,5h_0$  при номинальной нагрузке установки  $Q_{п.н}$ . Если  $h_i > 0,8h_0$  или  $h_i < 0,2h_0$ , то целесообразно изменить  $f_{тр}$  или  $C_p$ , или обе эти величины, руководствуясь соотношением  $h_i \approx 0,5h_0$ .

#### ПРИМЕРЫ

4-13. Определить основные параметры сифонного дозатора раствора соды содоизвестковой установки производительностью 100 т/ч, если  $J_{н.к} = 2,5$  мг-экв/л;  $\beta = 1,0$  мг-экв/л;  $d_n = 0$ .

Решение По уравнению (4-22) находим дозу кальцинированной соды  $d_p = R_{с.д} = 3,5$  мг-экв/л; концентрацию рабочего раствора принимаем равной:  $C_p = 5\%$ , и  $\rho_{р.г} = 1052$  кг/м<sup>3</sup>. Снятие фактических размеров на установленном дозаторе дало следующие предельные значения (рис 4-5):  $H = 0,6$  м,  $h_0 = 0,35$  м, диаметр сливного отверстия  $d_n = 2 \cdot 10^{-2}$  м. Подставив значения  $H$ ,  $f_n = 0,785d_n^2$  в (4-29) при  $\mu = 0,62$ , найдем  $q_n \approx 2,4$  м<sup>3</sup>/ч. Принимаем  $q_n = 2$  м<sup>3</sup>/ч (2%) и устанавливаем эту «отсечку» на водораспределителе. Объем раствора реагента, который необходимо дозировать в обрабатываемую воду, найдем по уравнению (4-30) при  $\beta = 53$   $V_n = 352$  т.ч. Эффективный значение  $h_p$  при  $Q_{п.н} = 100$  т/ч принимаем  $0,5 h_0 \approx 0,18$ . Тогда по уравнению (4-31) площадь сечения сифонной трубки должна составлять

$$f_{тр} = \frac{352}{0,6 \cdot 3,6 \cdot 10^4 \cdot \sqrt{19,6 \cdot V 0,18}} \approx 0,87 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2,$$

откуда  $d_{тр} = 10,5$  мм. После этого сифонную трубку этого размера обычно тарируют, чтобы уточнить значение коэффициента расхода  $\mu_{тр}$ , который в расчете принят 0,6.

4-14. На содоизвестковую установку, приведенную в примере 4-13, должна быть подана вода из другого более минерализованного источника, для которой  $J_{н.к} = 3,8$  мг-экв/л, и, следовательно,  $d'_p = 4,8$  мг-экв/л. Какие изменения в связи с этим необходимо внести в сифонный дозатор?

**Решение.** В связи с увеличением  $d'_p$  возрастает объем дозируемого раствора до

$$V'_p = V_p \frac{d'_p}{d_p} = 352 \frac{4,8}{3,3} = 482 \text{ л/ч.}$$

Для подачи такого количества сифонную трубку необходимо погрузить в раствор на глубину  $h'_p$ , м.

$$h'_p = \sqrt{\frac{V'_p}{f_{тр} \mu_{тр} \cdot 3,6 \cdot 10^3 \cdot 2g}} \quad (4-33)$$

Подставив  $f_{тр} = 0,785 \cdot 10^{-4}$ ,  $\mu_{тр} \approx 0,6$ ,  $g = 9,81$  и  $V'_p = 482$ , найдем  $h'_p = 0,8$  м, что значительно превышает фактическую глубину бабка  $h_0 = 0,35$  м, указанную в примере 4-13. Таким образом, необходимо заменить сифонную трубку другой с диаметром

$$d'_{тр} = d_{тр} \sqrt{V'_p / V_p} = 10 \sqrt{482 / 352} \approx 12 \text{ мм.}$$

**4-15.** Найти соотношение между диаметрами дисков 5 и 6 (рис. 4-5)

**Решение.** При производительности установки  $Q_{н.в.}$ , м<sup>3</sup>/ч, и дозе реагента  $d_p$ , мг-экв/л, можно составить следующее равенство

$$Q_{н.в.} d_p \vartheta = \frac{V_p \rho_{гр} C_p \cdot 10^3}{10^3}, \quad (4-34)$$

где  $V_p$  — объем раствора реагента, л/ч, подаваемого в обрабатываемую воду;  $C_p$  — его концентрация, ‰;  $\rho_{гр}$  — плотность кг/л, откуда

$$V_p = \frac{Q_{н.в.} d_p \vartheta}{\rho_{гр} C_p \cdot 10^3}; \quad (4-34a)$$

$V_p$  подается через сифонную трубку сечением  $f_{тр}$ , м<sup>2</sup>, погруженную в раствор на глубину  $h_1$ , м, тогда

$$V_p = \mu f_{тр} V \sqrt{2g} \sqrt{h_1} \cdot 3,6 \cdot 10^3 = A_1 V \sqrt{h_1}, \quad (4-35)$$

откуда

$$\sqrt{h_1} = \frac{Q_{н.в.} d_p \vartheta}{\rho_{гр} C_p \cdot 10^3 A_1} = N_1 Q_{н.в.}, \quad (4-36)$$

где

$$N_1 = \frac{d_p \vartheta}{\rho_{гр} C_p \cdot 10^3 A_1}$$

Для  $Q_1 < Q_{н.в.}$  можем по аналогии с уравнением (4-36) написать

$$\sqrt{h_2} = N_1 Q_1. \quad (4-36a)$$

Вычтя выражение (4-36a) из (4-36), найдем

$$\Delta h_p = h_1 - h_2 = N_1^2 (Q_{н.в.}^2 - Q_1^2). \quad (4-37)$$

Но поскольку

$$Q_{\text{н.н.}} = m q'_{\text{н.}}; Q_1 = m q''_{\text{н.}}$$

то

$$q'_{\text{н.}} = \mu f_{\text{н.}} \sqrt{2g} \sqrt{H_1} \cdot 3,6 \cdot 10^3 = A_2 \sqrt{H_1},$$

и соответственно  $q''_{\text{н.}} = A_2 \sqrt{H_2}$ , тогда

$$\Delta h_p = N^2 m^2 A_2^2 (H_1 - H_2) = M \Delta H, \quad (4-38)$$

где  $M = N^2 m^2 A_2^2$ ;  $f_{\text{н.}}$  — площадь сечения сливного отверстия в сосуде с регулирующим поплавком,  $\text{м}^2$ ;  $q_{\text{н.}}$  — расход воды через отверстие  $f_{\text{н.}}$ ,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ; остальные обозначения — см. рис. 4-5.

Поскольку

$$\Delta h_p = \pi d \alpha_1 / 360 \text{ и } \Delta H = \pi D \alpha_2 / 360,$$

где  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  — угол поворота дисков 5 и 6, то, следовательно,  $d \alpha_1 / (D \alpha_2) = M$ . Вычислим отношение  $M$  для следующих данных:  $Q_{\text{н.н.}} = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $Q_1 = 70 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $m = 50$ ;  $d_p = 3 \text{ мм-экв/л}$ ;  $\rho_{\text{рт}} = 1 \text{ кг/л}$ ;  $C_p = 10\%$ ;  $f_{\text{н.}} = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$  ( $d_{\text{н.}} = 20 \text{ мм}$ );  $f_{\text{з.р.}} = 0,785 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$  ( $d_{\text{з.р.}} = 10 \text{ мм}$ );  $\vartheta = 53$  (для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ );  $\mu \approx 0,62$ ;

$$M = \left( \frac{d_p \vartheta m f_{\text{н.}} \sqrt{2g} \cdot 3,6 \cdot 10^3}{\rho_{\text{рт}} C_p \cdot 10 f_{\text{з.р.}} \sqrt{2g} \cdot 3,6 \cdot 10^3} \right)^2 =$$

$$= \left( \frac{d_p \vartheta m f_{\text{н.}}}{\rho_{\text{рт}} C_p \cdot 10 f_{\text{з.р.}} \cdot 10^3} \right)^2 = \left( \frac{3 \cdot 53 \cdot 50 \cdot 3,14 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 0,785 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3} \right)^2 \approx 0,11.$$

Задавшись  $d$  и  $\alpha_1$  или  $D$  и  $\alpha_2$  и располагая значением  $M$ , можно найти характеристику другого диска трансмиссии дозатора.

#### ДОЗАТОРЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМ ПРОХОДНЫМ СЕЧЕНИЕМ

Схема одного из дозаторов такого типа приведена на рис. 4-6. Вместо сифонной трубки 3 (рис. 4-5), работающей по принципу изменения напора  $h$ , используется

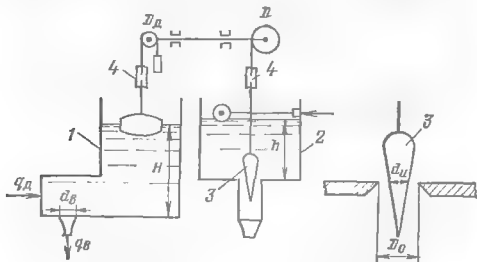


Рис. 4-6. Схема дозатора с «иглой».

1 — регулятор уровня; 2 — бак с раствором реагента; 3 — регулирующая «игла»; 4 — стяжка.

регулирующее тело («игла»). Здесь изменяющимся параметром является свободное сечение прохода  $f_k = \frac{\pi}{4} (D_0^2 - d_n^2)$ . При проектировании важно бывает построить профиль «иглы». Поэтому найдем зависимость  $d_n$  от  $D_0$ ,  $H$  и  $h$ .

Исходя из уравнения (4-35), можем написать  $V_p = A' f_k$  или

$$f_k = V_p / A', \quad (4-39)$$

где  $A' = 3,6 \cdot 10^6 \mu \sqrt{2gh}$ .

Подставив значение  $V_p$  из уравнения (4-34а) и  $f_k$  из вышеприведенного выражения, получим:

$$\frac{\pi}{4} (D_0^2 - d_n^2) = \frac{Q_{n \text{ в } d_p} \vartheta}{\rho_{\text{пр}} C_p \cdot 10 A'}, \quad (4-40)$$

откуда

$$d_n = \sqrt{D_0^2 - \frac{4 Q_{n \text{ в } d_p} \vartheta}{\pi \rho_{\text{пр}} C_p \cdot 10 A'}}. \quad (4-41)$$

Подставив  $Q_{n \text{ в } d_p} = m q_n = 3,6 \cdot 10^3 m f_{\text{в } d_p} \sqrt{2gH}$  и  $A'$  из уравнения (4-39), окончательно получим:

$$d_n = \sqrt{D_0^2 - \frac{1,27 d_p \vartheta m f_{\text{в } d_p}}{\rho_{\text{пр}} C_p \cdot 10^4} \sqrt{H/h}} \quad (4-42)$$

или, обозначив выражение перед корнем  $\sqrt{H/h}$  через  $N'$ :

$$d_n = \sqrt{D_0^2 - \frac{N' \sqrt{H}}{V_h}}. \quad (4-42a)$$

4-16. Определить профиль «иглы» дозатора для условий примера 4-13

Решение. В уравнении (4-42а) переменной является  $\sqrt{H}$ . Это значит, что «игла» должна представлять собой простой конус с определенным углом  $2\alpha$ . Для его нахождения необходимо для двух значений производительности водоочистки  $Q_1$  и  $Q_2$ ,  $\text{м}^3/\text{ч}$ , найти  $H_1 > H_2$  по уравнению (4-29) (значения  $m$  принимают по данным характеристики водораспределителя). По уравнению (4-42а) найдется соответственно  $d_1 < d_2$ . Тогда

$$\text{tg } \alpha = \frac{d_2 - d_1}{2(H_1 - H_2)M}, \quad (4-43)$$

где  $M = D_n / D$ ;  $D_n$ ,  $D$  — диаметры дисков (см. рис. 4-6).

Для данного примера принимаем  $Q_1=100 \text{ м}^3/\text{ч}$  и  $Q_2=50 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $d_p=20 \text{ мм}$ ;  $D_0=20 \text{ мм}$ ;  $h=350 \text{ мм}$ ;  $\mu=0,62$ ;  $m=50$ ;  $q=Q/m$ ;  $d_p=3,5 \text{ мг-экв л}$ ,  $\mathcal{E}=53$ ;  $C_p=5\%$ ;  $\rho_p=1 \text{ кг/л}$ ;  $f_v=3,14 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$

Подставив соответствующие значения в уравнение (4-29), найдем  $H_1=0,415 \text{ м}$ ,  $H_2=0,104 \text{ м}$ . По уравнению (4-42а) определим  $d_1=18,0$ ,  $d_2=19,7 \text{ мм}$ . Тогда при  $M=0,2$  по уравнению (4-43)  $\text{tg } \alpha=0,033$  и  $2\alpha \approx 2^\circ$ . Столь малый угол конуса объясняется высокой концентрацией рабочего раствора соды, принятой в расчете. При  $C_p=1\%$   $2\alpha \approx 34^\circ$ .

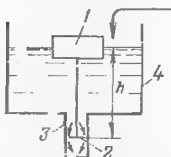


Рис. 4-7. Дозатор постоянной дозы.

1 — поплавок; 2 — диск; 3 — патрубок; 4 — бак

На рис. 4-7 изображен дозатор, работающий при переменном уровне раствора в баке 4, но с постоянной дозой реагента.

Диаметр диска 2 определяется по формуле

$$d = \sqrt{D^2 - \frac{4q_p}{\pi \rho_p \sqrt{2gh}}}, \quad (4-44)$$

где  $D$  — внутренний диаметр патрубка, м;  $q_p$  — расход реагента,  $\text{м}^3/\text{с}$ . В тех случаях, когда доза реагента может оставаться постоянной, этот дозатор имеет преимущества.

#### НАСОС-ДОЗАТОРЫ

Желательно, чтобы насос-дозатор работал в пределах 20—80% своей производительности. Следовательно, концентрация рабочего раствора реагента  $C_p$ , %, должна быть выбрана в соответствии с производительностью насоса дозатора  $V_p$ , л/ч:

$$C_p = \frac{Q_{н.в} d_p \mathcal{E}}{\rho_{пр} V_p \cdot 10}. \quad (4-45)$$

Схема включения насоса должна обеспечивать точную дозировку реагента. Основное требование состоит в том, чтобы гидродинамические условия в системе на всасывающей стороне насоса оставались постоянными.

На рис. 4-8 приведены возможные схемы включения насоса дозатора. В схеме (рис. 4-8,а) с течением времени уровень в баке 1 будет постепенно уменьшаться.



Вместе с этим будет изменяться и коэффициент наполнения цилиндра

$$\eta_{\text{ц}} = q_{\text{ф}} / q_{\text{т}},$$

где  $q_{\text{ф}}$ ,  $q_{\text{т}}$  — фактическая и теоретическая производительности насоса.

Поэтому такая схема не может быть рекомендована. В схеме (рис. 4-8,б) напор нагнетания  $p_{\text{н}}$  циркуляционного насоса должен быть меньше гидравлического со-

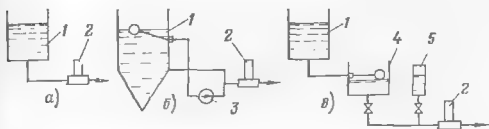


Рис. 4-8. Схемы включения насосов-дозаторов.

1 — бак раствора реагента; 2 — насос-дозатор; 3 — циркуляционный насос; 4 — бачок постоянного уровня; 5 — мерник.

противления линии нагнетания насоса дозатора  $h_{\text{г.с.}}$ , т. е.  $p_{\text{н}} < h_{\text{г.с.}}$ . Если  $p_{\text{н}} > h_{\text{г.с.}}$ , то раствор реагента будет поступать в реактор непрерывно в ненормированном количестве. Необходимо также, чтобы  $p_{\text{н}}$  было практически постоянным. Наиболее целесообразна схема (рис. 4-8,в) с постоянным напором на всасе насоса-дозатора и мерным сосудом 5, который необходим для периодической проверки работы насоса-дозатора и подаваемой им дозы. Дело в том, что при попадании в систему воздуха насос прекращает подачу реагента, а контроль этого состояния возможен только по сосуду 5, на который насос временно переключается. Сосуд 5 снабжается соответствующей измерительной шкалой.

Доза, подаваемая насосом-дозатором, не зависит от качества и количества обрабатываемой воды. Это приемлемо при дозировке таких реагентов, как полиакриламид, коагулянт и др., допускающих изменение дозы без ущерба качеству обработанной воды. Во всех других случаях требуется управление работой насоса. ВТИ разработал способ автоматического регулирования, основанный на принципе импульсного режима работы насоса. Он состоит в том, что насос-дозатор работает в тече-

ние  $t_p$ , после чего он останавливается на  $t_n$ . Длительность всего цикла  $t_0 = t_p + t_n$ .

Можно составить следующее балансовое равенство:

$$\frac{Q_{н.в}}{60} t_0 d_p \vartheta = \frac{V_p}{60} \rho_{гр} C_p t_p \quad (4-46)$$

откуда

$$\frac{t_p}{t_0} = \frac{t_p}{t_p + t_n} = \frac{Q_{н.в} d_p \vartheta}{V_p \rho_{гр} C_p \cdot 10} \quad (4-46a)$$

4-17. Определить  $t_p$  и  $t_0$  для установки  $Q_{н.в} = 100$  т/ч;  $d_p = 0,8$  мг-экв/л;  $\vartheta = 57$ ;  $C_p = 15\%$ ;  $\rho_{гр} = 1,0$  кг/л;  $V_p = 65$  л/ч.

Решение.

$$\frac{t_p}{t_0} = \frac{100 \cdot 0,8 \cdot 57}{65 \cdot 1 \cdot 16 \cdot 10} \approx 0,5,$$

где  $t_n$  принимается равной менее 30 с для известкового молока и 40 с для коагулянта.

#### 4-5. ОБРАБОТКА ВОДЫ В СИСТЕМАХ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ВОДЕ

Схема цикла оборотного водоснабжения представлена на рис. 4-9. В теплообменник (конденсатор) 2 насосом 3 подается охлаждающая вода с начальной температурой  $t_1$ . Подогретая вода с температурой  $t_2 > t_1$  направляется для охлаждения в брызгальный бассейн (или градирню) 1, в котором происходит ее разбрызгивание в соплах 4. Понижение температуры воды происходит за счет ее конвективного охлаждения и испарения. Ввиду этого в системе происходят накопление солей и увеличение их концентрации.

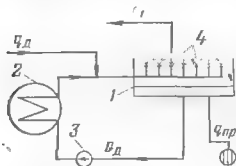


Рис. 4-9. Схема цикла оборотного водоснабжения.

Введем следующие обозначения:  $q_d$ ,  $q_{пр}$  — количество добавляемой в систему и выводимой из нее (продувка) воды,  $m^3/ч$ ;  $C_d$  — концентрация веществ, не выпадающих в осадок (например, хлоридов) в добавочной воде, мг/л;  $C_x$  — то же в охлаждающей (циркуляцион-

ной) воде в момент времени  $\tau$ ;  $W$  — объем воды в оборотной системе,  $\text{м}^3$ .

После этого можем написать уравнение баланса веществ, не выпадающих в осадок, в момент времени  $\tau$ :

$$q_d C_d d\tau = q_{\text{пр}} C_x d\tau + W dC_x. \quad (4-47)$$

Решение этого уравнения относительно  $C_x$  приводит к следующему равенству:

$$C_x = \frac{C_d}{a} (1 - e^{-B\tau}) + C_x e^{-B\tau}, \quad (4-48)$$

где  $B = q_{\text{пр}}/W$ .

При длительной работе системы ( $\tau \rightarrow \infty$ ) значение  $C_x$  стремится к пределу:

$$C_x = \frac{q_d}{q_d - q_1} C_d = C_{\text{ц}}, \quad (4-49)$$

где  $q_1$  — количество испаряющейся воды,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $C_{\text{ц}}$  — концентрация в циркуляционной воде,  $\text{мг}/\text{л}$ .

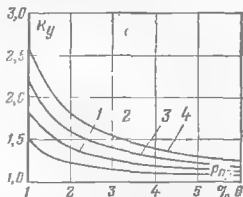
Отношение

$$K_y = \frac{C_{\text{ц}}}{C_d} = \frac{q_d}{q_d - q_1} = \frac{1}{a} \quad (4-50)$$

называется коэффициентом упаривания, показывающим,

Рис. 4-10. Зависимость коэффициента упаривания  $K_y$  от продувки системы при значении  $p_1$ , %.

$1 - 0,5$ ;  $2 - 0,8$ ;  $3 - 1,2$ ;  $4 - 1,6$ .



во сколько раз концентрация растворенных веществ в циркуляционной воде больше, чем в добавочной.

Обозначим количество воды, находящейся в обороте,  $Q_{\text{об}}$ ,  $\text{м}^3/\text{ч}$ , тогда

$$q_d = \frac{p_d Q_{\text{об}}}{100}; \quad q_{\text{пр}} = \frac{p_{\text{пр}} Q_{\text{об}}}{100}; \quad q_1 = \frac{p_1 Q_{\text{об}}}{100}.$$

Подставив эти величины в уравнение (4-50), получим:

$$K_y = p_d / (p_d - p_1) = p_d / p_{пр}, \quad (4-51)$$

где  $p_d$ ,  $p_{пр}$ ,  $p_1$  — добавки воды в систему, продувка системы и испарение воды в системе в процентах от  $Q_{об}$ :

$$p_d = p_{пр} + p_1; \quad p_{пр} = p_2 + p_3, \quad (4-52)$$

где  $p_2$ ,  $p_3$  — соответственно потеря воды на разбрызгивание (унос) и собственно продувка (сброс) в процентах  $Q_{об}$ .

Зависимость (4-51) приведена на рис. 4-10.

#### ПРИМЕРЫ

4-18. Система оборотного водоснабжения с объемом воды  $W = 10^4$  м<sup>3</sup> заполнена водой следующего качества:  $C_d = 350$  мг/л; щелочность  $Щ_d = 3,7$  мг-экв/л; общая жесткость  $Ж_d = 4,5$  мг-экв/л и концентрация ионов, мг-экв/л:

$$C_{Ca^{2+}} = 3,8; \quad C_{Mg^{2+}} = 0,7; \quad C_{Na^+} = 3,7; \quad C_{Cl^-} = 1,0; \quad C_{SO_4^{2-}} = 3,5.$$

Определять.

а) время, в течение которого вода в системе достигает предельной концентрации  $C_d$  при  $p_{пр} = 3,0\%$  и  $Q_{об} = 6 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>/ч;

б) скорость нарастания концентрации, мг/л, при  $p_{пр} = 3\%$ .

Решение. Для определения времени нарастания концентрации необходимо уравнение (4-48) решить относительно  $\tau$ . Тогда

$$\tau = - \frac{\lg A}{B \lg c}, \quad (4-53)$$

где

$$A = \frac{C - aC}{C_d - aC_n}; \quad B = \frac{q_{пр}}{W} = \frac{p_{пр} Q_{об}}{100W}.$$

или, если учитывать соотношение (4-51),

$$A = \frac{K_y C_d - C_x}{K_y C_d - C_n} = \frac{C_n - C_x}{C_n - C_n}. \quad (4-54)$$

Как видим, время нарастания концентрации  $\tau$  зависит от отношения  $Q_{об}/W$ . чем оно меньше, тем медленнее изменяется концентрация растворенных веществ в циркуляционной воде. Предельная концентрация  $C_d = K_y C_d$ . Для определения  $K_y$  необходимо знать долю испаряющейся воды, которая равна [1]:

$$p_1 = 0,16 \Delta t, \quad (4-55)$$

где  $x$  — доли теплоты, отдаваемая воздуху испарением: лето 1,0, весна и осень 0,75, зима 0,5;  $\Delta t$  — разность температур циркуляционной воды до и после ее охлаждения.

Для  $\Delta t = 8$  К в весенне-осеннего периода найдем  $p_1 = 0,16 \cdot 8 \times 0,75 = 0,86\%$ . Тогда  $p_d = p_{np} + p_1 = 3 + 0,86 \approx 4\%$  и  $K_y = p_d / p_{np} = 1,35$ ;  $C_d = 1,35 \cdot 550 = 740$  мг/л.

Приняв  $C_x = 0,99 C_c$  и  $C_n = C_d$ , определим:

$$A = \frac{C_c \cdot 10^{-3}}{C_c - C_d} = 0,039 \text{ и } B = 18 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Тогда } \tau = - \frac{\lg 0,039}{18 \cdot 10^{-3} \lg e} = 180 \text{ ч, или } 7,5 \text{ сут.}$$

На рис. 4-11 приведена зависимость  $\tau$  от отношения  $Q_{об}/W$ , а на рис. 4-12 — от  $p_{np}$ . Наиболее сильно  $\tau$  зависит от отношения  $Q_{об}/W$ , а также от продувки.

Для определения скорости нарастания концентрации веществ в воде оборотного цикла необходимо продифференцировать по вре-

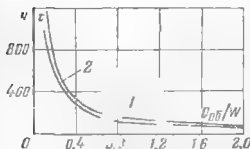


Рис. 4-11. Зависимость времени нарастания концентрации хорошо растворимых веществ в циркуляционной воде от соотношения  $Q_{об}/W$  при  $p_{np} = 3\%$ . 1 —  $K_y = 0,1$ ; 2 —  $K_y = 1,8$ .

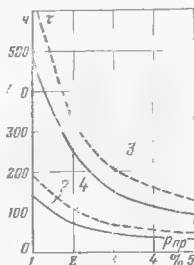


Рис. 4-12. Зависимость  $\tau$  от продувки системы.

1, 2 — отношение  $Q_{об}/W$  соответственно 0,6 и 2 для  $K_y = 1,2$ . 3, 4 — то же для  $K_y = 1,3$ .

мени выражение (4-48), откуда  $v_k$ , мг/(л·ч) или мг-экв/(л·ч), равно:

$$v_k = \frac{p_{np}}{100} \cdot \frac{Q_{об}}{W} \cdot e^{-\frac{p_{np}}{100} \cdot \frac{Q_{об}}{W} \tau} (C_c - C_n). \quad (4-56)$$

Подставив численные значения, получим:

$$v_k = 18 \cdot 10^{-3} \cdot 190 e^{-0,018 \tau} = 3,42 e^{-0,018 \tau}.$$

За первый час скорость роста составит 3,4 мг/(л·ч). С течением времени скорость будет уменьшаться.

4-19. Для условий, изложенных в примере 4-18, определить параметры водно-химического режима данного оборотного цикла, если  $W_c = 4,2$  мг-экв/л.

**Решение.** Основными параметрами водно-химического режима оборотного цикла являются продувка, добавка и коэффициент упаривания.

Главное требование к водно-химическому режиму систем оборотного водоснабжения состоит в том, что в системе должны отсутствовать накипеобразование и коррозия оборудования и трубопроводов. Как известно, накипеобразование в системах обусловливается выпадением из раствора  $\text{CaCO}_3$ , возникающего при разложении бикарбоната кальция:



Если такое разложение в системе отсутствует, то имеет место соотношение

$$\text{Ш}_\text{д} = K_\text{у} \text{Ш}_\text{ц}, \quad (4-57)$$

где  $\text{Ш}_\text{ц}$ ,  $\text{Ш}_\text{д}$  — щелочность соответственно циркуляционной и добавочной воды, мг-экв/л.

При  $\text{Ш}_\text{ц} > K_\text{у} \text{Ш}_\text{д}$  в систему добавляю я или пускуют щелочные вещества; соотношение  $\text{Ш}_\text{ц} < K_\text{у} \text{Ш}_\text{д}$  свидетельствует о том, что в системе происходит распад  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и образование отложений в количестве

$$\Delta \text{Ш} = K_\text{у} \text{Ш}_\text{ц} - \text{Ш}_\text{ц}. \quad (4-58)$$

Для нашего случая  $K_\text{у} \text{Ш}_\text{д} = 1,35 \cdot 3,7 = 5$ , следовательно,  $\Delta \text{Ш} = 5 - 4,2 = 0,8$  мг-экв/л. Для предотвращения накипеобразования можно применить два способа: а) ввести соответствующую обработку добавки, б) увеличить добавку свежей воды в систему. В последнем случае, если указанное значение  $\text{Ш}_\text{д} = 4,2$  мг-экв/л является стабильным параметром, следовало бы работать с коэффициентом упаривания  $K_\text{у} = 4,2/3,7 = 1,135$ . Учитывая уравнение (4-51) найдем добавку  $p_\text{д}$ :

$$p_\text{д} = \frac{K_\text{у}}{K_\text{у} - 1} p_1 = \frac{1,135}{0,135} p_1 = 8,4\%,$$

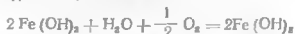
т. е. в систему следовало бы добавлять свежей воды

$$q_\text{д} = 0,084 \cdot 6 \cdot 10^3 = 500 \text{ м}^3/\text{ч},$$

то может оказаться экономически невыгодным и нецелесообразным. Остаётся первый способ — специальная обработка доки.

В том случае целесообразно снизить добавку в систему до экономически выгодного минимума.

4.0. В качестве добавочной в оборотную систему объемом  $10^3$  добавляется свежая вода с расходом 150 л/ч. Загрязненная  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в количестве 35 г/л. В цикле оборотной водонаб- жения происходит ее окисление



в падение гидроокиси железа осадок с образованием отложений в трубках конденсаторов паровых турбин.

Рассмотреть способы борьбы с этими отложениями, если  $K = 1,2$  концентрация  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в циркуляционной воде составляет 3 мг/л;  $Q_\text{об} = 6 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Система замкнута на брызгальном бассейне площадью  $F > 400 \text{ м}^2$ .

**Решение.** Поскольку полное или достаточно полное удаление из воды  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  невозможно, то на первый план выходит один

способ — увеличивать добавку свежей воды с целью снижения  $K_y$ . Однако в данном случае этот способ неприменим, так как он приведет к обратным результатам: усиленному образованию отложений. Такого явления следует ожидать во всех случаях, когда  $C_d > C_c$ , т. е. когда концентрация выпадающего в осадок вещества в добавочной воде больше, чем в циркуляционной. Это можно показать расчетом. При  $K_y = 1,2$  и  $p_1 = 1,0\%$  (для весов и осей)  $p_d = [K_y / (K_y - 1)] p_1 = 6\%$  и в систему добавляется  $5 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{-2} = 300 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Поскольку в системе выпадает  $3,5 - 2,3 = 1,2 \text{ мг/л Fe(OH)}_2$ , то общее количество осадка составит  $300 \cdot 1,2 = 360 \text{ г/ч}$ . Снизим значение  $K_y$  до  $1,05$ , тогда  $p_d = 20\%$  и добавка увеличится до  $0,2 \cdot 5 \cdot 10^3 = 1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ , а количество осадка до  $1000 \cdot 1,2 = 1200 \text{ г/ч}$ . Следовательно, во всех случаях, когда  $C_d > C_c$ , необходимо всемерно сокращать добавку, если окажется невозможным путем обработки воды изменить указанное неравенство и сделать  $C_d < C_c$ . В данном случае целесообразно снизить добавку  $p_d$  до минимума.  $p_d$  согласно уравнению (4-52) определяется тремя величинами:  $p_d = p_1 + p_2 + p_3$ . Потери воды на разбрызгивание зависят от типа охладителя и составляют, % [1]:

|                                                 |          |
|-------------------------------------------------|----------|
| Брызгальные бассейны ( $\leq 400 \text{ м}^2$ ) | 1,5—3,5  |
| То же ( $> 400 \text{ м}^2$ )                   | 1,0—2,5  |
| Башенные градирни ( $\leq 150 \text{ м}^2$ )    | 0,5—1,0  |
| То же ( $> 150 \text{ м}^2$ )                   | 0,5      |
| Открытые градирни                               | 1,0—2,0  |
| Градирни с искусственной вентиляцией            | 0,25—0,5 |
| Пленочные градирни                              | 0,25—0,5 |

Для нашего примера можно принять  $p_1 \approx 1\%$ ,  $p_3 = 0$ ,  $p_2 = 2,5\%$  (среднее значение). Тогда  $p_d = 3,5\%$  и в системе будет выпадать  $210 \text{ г/ч Fe(OH)}_2$  — минимум, который уже нельзя уменьшить режимными приемами.

#### ОБРАБОТКА ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ВОДЫ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ [ПОДКИСЛЕНИЕ]

Обработка циркуляционной (оборотной) воды производится с целью предотвращения образования в оборотной системе карбонатных отложений. Это может быть достигнуто подкислением добавочной воды серной кислотой. При подкислении происходит разрушение иона  $\text{HCO}_3^-$ .



чем достигается снижение щелочности добавочной воды на некоторое значение  $\Delta \text{Щ}_d$  и увеличение концентрации растворенной  $\text{CO}_2$  в циркуляционной воде. Оба эти процесса способствуют стабилизации щелочности воды в обратном цикле  $\text{Щ}'_c$ , т. е. устранению накипеобразования. Общую щелочность добавочной воды  $\text{Щ}_d$

можно представить как сумму  $\Delta \text{Щ}_д$  и остаточной щелочности  $\text{Щ}_{ос}$ , т. е.

$$\text{Щ}_д = \text{Щ}_{ос} + \Delta \text{Щ}_д \quad (4-59)$$

В этом случае

$$K_y \text{Щ}_{ос} = \text{Щ}'_д,$$

откуда  $\text{Щ}_{ос} = \text{Щ}'_д / K_y$ .

Подставив это значение  $\text{Щ}_{ос}$  в уравнение (4-59), получим:

$$\Delta \text{Щ}_д = \text{Щ}_д - \frac{\text{Щ}'_д}{K_y} \quad (4-60)$$

Предельная щелочность оборотной воды  $\text{Щ}'_д$  действующего цикла может быть определена анализом. В других случаях (при проектировании) она находится расчетом по следующей формуле [13]:

$$\text{Щ}'_д = \frac{A [(100 - p_d) C_{cy} + p_d (C_{\text{д}} + 44 \text{Щ}_{\text{д}})] + 100b}{100 + 44 p_{\text{пр}} A} \quad (4-61)$$

где  $A$ ,  $b$  — коэффициенты, принимаемые по табл. 4-7;

Таблица 4-7  
Значения коэффициентов  $A$  и  $b$  в формуле (4-61)

| Температура оборотной воды, К | $A$  | ■<br>Опесляемость добавочной воды, мг/л $O_2$ |     |     |     |
|-------------------------------|------|-----------------------------------------------|-----|-----|-----|
|                               |      |                                               |     |     |     |
|                               |      | 5                                             | 10  | 20  | 30  |
| 303                           | 0,26 | 3,2                                           | 3,8 | 4,3 | 4,6 |
| 313                           | 0,17 | 2,5                                           | 3,0 | 3,4 | 3,8 |
| 323                           | 0,10 | 2,1                                           | 2,6 | 3,0 | 3,2 |

$C_{cy}$ ,  $C_{\text{д}}$  — концентрация  $\text{CO}_2$  в оборотной и добавочной воде, мг/л.

Зная  $\text{Щ}'_д$ , можно определить  $\Delta \text{Щ}_д$  по уравнению (4-60), т. е. значение, на которое следует снизить щелочность добавочной воды.

4-21. Определить месячный расход серной кислоты при подкислении добавочной воды, подаваемой в оборотные циклы электростанций (а) и (б), характеризующиеся следующими данными:

а)  $Q_{об} = 45 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $\text{Щ}_д = 4,2 \text{ мг-экв/л}$ ;  $p_{\text{пр}} = 3\%$ ;  $p_1 = 1,6\%$ ;  $t = 311 \text{ К}$ ;  $C_{cy} = 3 \text{ мг/л}$ ;  $C_{\text{д}} = 6 \text{ мг/л}$ ;  $O_2 = 10 \text{ мг/л}$ ; б)  $Q_{об} = 45 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $\text{Щ}_д = 3,2 \text{ мг экв/л}$ ,  $p_{\text{пр}} = 2,5\%$ ;  $p_1 = 1,2\%$ ,  $t = 303 \text{ К}$ ,  $C_{cy} = 8 \text{ мг/л}$ ,  $C_{\text{д}} = 7 \text{ мг/л}$ ;  $O_2 = 8 \text{ мг/л}$ .



Решение. По рис 4-10 находим  $K_y$  для указанных значений  $\sigma_1$  и  $p_{пр}$ . Затем по уравнению (4-61) определяем: а)  $\Pi'_q = 4,32$  мг-экв/л; б)  $\Pi'_q = 4,45$  мг-экв/л, и по равенству (4-60) находим  $\Delta\Pi_d$ . После соответствующих арифметических операций найдем: а)  $\Delta\Pi_d = 1,4$  мг-экв/л; б)  $\Delta\Pi_d = 0,2$  мг-экв/л. Расход серной кислоты определяем по формуле

$$q_{кс} = \Delta\Pi_d \mathcal{E}, \quad (4-62)$$

где  $\mathcal{E}$  — эквивалентная масса  $H_2SO_4$ . Он составит, мг/л: а)  $q_{кс} = 68,5$ ; б)  $q_{кс} = 9,8$ . Количество выделившейся  $CO_2$ , мг/л, находим по формуле

$$q_{CO_2} = 44\Delta\Pi_d, \quad (4-63)$$

а)  $q_{CO_2} = 61,5$  мг/л; б)  $q_{CO_2} = 8,8$  мг/л. На это значение повы-

сится концентрация  $CO_2$  в добавочной воде. В циркуляционной воде увеличение будет, естественно, меньше. Оно может быть определено по формуле

$$\Delta C_{CO_2} = \frac{p_d}{100 - p_d} q_{CO_2}, \quad (4-64)$$

где: а)  $p_d = 4,6\%$ ; б)  $p_d = 3,7\%$  и, следовательно, а)  $\Delta C_{CO_2} = 2,8$  мг/л; б)  $\Delta C_{CO_2} = 0,34$  мг/л. Месячный расход  $H_2SO_4$  на подкисление добавки будет составлять:

а)  $q_{кс} = Q_{об} T p_d \cdot 10^{-8} = 68,5 \cdot 45 \cdot 10^3 \cdot 10^{-8} \cdot 4,6 \cdot 10^{-2} \cdot 720 = 102$  т/мес;  
б)  $q_{кс} \approx 12,0$  т/мес, где  $T$  — число часов в месяце.

4-22. Обратная система охлаждения работает с расходом циркуляционной воды 250 м<sup>3</sup>/ч. В качестве добавочной используется вода со щелочностью  $\Pi_d = 4,3$  мг-экв/л, жесткостью  $O_h = 10$  мг/л  $O_2$ ; концентрацией свободной углекислоты  $C_{ду} = 20$  мг/л. Условия работы системы:  $p_1 = 1,5\%$ ; температура нагрева 313 К, концентрация  $CO_2$  в воде, прошедшей градирую, 5 мг/л. Определить значение  $p_d$ , обеспечивающее безнакпный режим работы системы.

Решение. Для этого следует решить уравнение (4-61) относительно  $p_d$ , имея в виду, что  $K_y = p_d/p_{пр} = \Pi_d/\Pi'_d$ . Решение дает  $p_d = 27\%$ . Это значение добавки достаточно большое, и, следовательно, этот путь предупреждения накипобразования может быть приемлем только для небольших оборотных циклов, подобных в данному в этом примере.

#### ОБРАБОТКА ВОДЫ ГАЗАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ $CO_2$ (РЕКАРБОНИЗАЦИЯ)

Обработка воды дымовыми газами, содержащими  $CO_2$ , имеет целью увеличить концентрацию свободной  $CO_2$  в оборотной воде и восстановить нарушенное равновесие реакции



Для этого дымовые газы приводят в контакт с обрабатываемой водой тем или иным способом, в результате чего происходит растворение компонентов газа,

в том числе  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Растворенное  $\text{SO}_2$  вызывает подкисление воды:



Как следует из этих реакций, примерно 32 мг/л растворенной  $\text{SO}_2$  понижает щелочность воды на 1 мг-экв/л. Количество  $\text{SO}_2$  в дымовых газах, г/м<sup>3</sup>, может быть определено из выражения [1]:

$$C_{\text{SO}_2} = \rho_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} \cdot 10^3, \quad (4-65)$$

где  $\rho_{\text{SO}_2}$  — плотность  $\text{SO}_2$ , равная 2,97 кг/м<sup>3</sup> в нормальных условиях;  $p_{\text{SO}_2}$  — парциальное давление  $\text{SO}_2$ , определяемое из выражения

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{S_{\text{п}}}{\alpha (13C_{\text{p}} + 44H_{\text{p}})}, \quad (4-66)$$

где  $\alpha$  — коэффициент избытка воздуха;  $C_{\text{p}}$ ,  $H_{\text{p}}$ ,  $S_{\text{п}}$  — концентрация в рабочем топливе углерода, водорода и летучей серы, %.

В табл. 4-8 [1] приведены значения  $p_{\text{SO}_2}$  для некоторых топлив при  $\alpha=1,5$ .

Таблица 4 8

Характеристики топлив

| Топливо                  | $C_{\text{p}}$ , % | $H_{\text{p}}$ , % | $S_{\text{п}}$ , % | $p_{\text{SO}_2} \cdot 10^3$ |
|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|
| Торф                     | 30                 | 3,5                | 0,2                | 0,25                         |
| Аятрайтовый штыб         | 70                 | 1,5                | 1,5                | 1,1                          |
| Подмосковный уголь       | 33                 | 2,4                | 2,1                | 2,6                          |
| Донецкий длиннопламенный | 52                 | 3,7                | 3,9                | 3,5                          |
| Кизеловский              | 56                 | 3,9                | 5,5                | 4,1                          |
| Челябинский              | 42                 | 3                  | 1,0                | 1,0                          |

Необходимая для стабилизации бикарбонатов доза  $\text{CO}_2$ , мг/л, определяется по следующей формуле [13] (без учета подкисления воды  $\text{SO}_2$ ):

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{K_{\text{с}} M_{\text{д}}}{A} - \frac{100 - p_{\text{д}}}{100} C_{\text{ау}} - \frac{p_{\text{п}}}{100} C_{\text{ду}} - \frac{b}{A}, \quad (4-67)$$

где  $C_{\text{ду}}$ ,  $C_{\text{ду}}$  — концентрация углекислоты в циркуляционной воде после охладителя и в добавочной воде, мг/л;  $A$  и  $b$  — коэффициенты, определяемые по табл. 4-7.

Количество газов  $V_r$ , м<sup>3</sup>/ч, содержащих  $p_{\text{CO}_2}$  %, углекислоты, которое необходимо пропустить через обрабатываемую воду, чтобы обеспечить указанную выше дозу  $\text{CO}_2$ , подсчитывается по формуле

$$V_r = \frac{(d_{\text{CO}_2} - C_{\text{ду}}) Q_{\text{об}}}{p_{\text{CO}_2} \rho_{\text{CO}_2} \beta_{\text{CO}_2} \cdot 10}, \quad (4-68)$$

где  $\beta_{\text{CO}_2}$  — доля поглощаемой  $\text{CO}_2$ ;  $\rho_{\text{CO}_2}$  — плотность  $\text{CO}_2$ , равная 1,97 кг/м<sup>3</sup>;  $Q_{\text{об}}$  — расход оборотной воды, м<sup>3</sup>/ч.

4-23. Проектируется система оборотного водоснабжения для турбогенератора 100 МВт с расходом циркуляционной воды 15 000 м<sup>3</sup>/ч. Температура воды в системе 308, добавочной воды 298 К. Добавочная вода имеет следующий химический состав.

$$\text{Щ} = 3,8; \text{Ж} = 4,7; C_{\text{Ca}^{2+}} = 3,5 \text{ мг-экв/л}; C_{\text{ду}} = 7;$$

$$C_{\text{цу}} = 3; C_{\text{Na}^+} = 35; C_{\text{Cl}^-} = 29;$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 77 \text{ мг/л}, O_K = 10 \text{ мг/л } O_2, \text{ сухой остаток } 450 \text{ мг/л}.$$

Водный режим оборотной системы должен определяться следующими величинами:  $p_d = 2,9$ ;  $p_{\text{пр}} = 1,5$ ;  $p_i = 1,4$ . Вычислить основные технические показатели при обработке оборотной воды дымовыми газами, если объемная доля углекислоты составляет 18% (мольная доля 10%), а  $\text{SO}_2$  0,5%.

Решение. В систему ежечасно будет добавляться  $15 \cdot 10^3 \times 0,029 = 435 \text{ м}^3$  свежей воды. Коэффициент упаривания  $K_y = p_d/p_{\text{пр}} = 1,93$ . Количество воды, удаляемой продувкой, составит  $225 \text{ м}^3/\text{ч}$  и будет испаряться  $210 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Щелочность циркуляционной воды составит  $1,93 \cdot 3,8 = 7,35 \text{ мг-экв/л}$ . Для поддержания щелочности на этом уровне необходимо, чтобы в воде при утрате  $\text{CO}_2$  определяемое по формуле (4-67). Подставив в нее численные значения, найдем  $d_{\text{CO}_2} = 13,4 \text{ мг/кг}$ . По условию в оборотной воде имеется уже  $\text{CO}_2$  в количестве

$$C_{\text{цу}} = \frac{p_d}{100} C_{\text{д}} + \frac{100 - p_d}{100} C_i \approx 3 \text{ мг/кг}. \quad (4-69)$$

Следовательно, в оборотную воду необходимо ввести дополнительно 10,4. Этот ввод осуществляется в барботажном газе через слой воды, смешением ее с газом в эжекторе или другими способами. Количество  $\text{CO}_2$ , которое в данных условиях может перейти в рас-

гвор ( $\Delta C_y$ ), должно быть больше необходимой дозы. В данном случае

$$\Delta C_y = \alpha_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} \cdot \text{CO}_2 > 10,4 \text{ мг/кг.} \quad (4-69a)$$

Значение  $\alpha_{\text{CO}_2} = 1,1 \cdot 10^3$  (по рис. 2-1),  $p_{\text{CO}_2}$  равно молярной доле  $\text{CO}_2$  (0,1), степень использования  $\text{CO}_2$   $\beta_{\text{CO}_2} = 0,4 \div 0,6$  [1]. Тогда  $\Delta C_y = 1,1 \cdot 10^3 \cdot 0,1 \cdot 0,5 = 55 > 10,4$ . Количество газов, необходимых для обработки воды, будет равно  $890 \text{ м}^3/\text{ч}$  [формула (4-68)].

После этого целесообразно оценить возможность возникновения в оборотной системе коррозии, обусловленной относительно высокими концентрацией  $\text{CO}_2$ . Для этого можно использовать формулу (1-9). Если концентрацию  $C_{\text{HCO}_3^-}$  выразить в мг-экв/кг и иметь в ви-

ду, что

$$f_{\text{H}^+} + f_{\text{HCO}_3^-} C_{\text{H}^+} = \frac{1}{10^{\text{pH}} + V_{\mu^-}},$$

то уравнение (1-9) можно представить в виде

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{44 C_{\text{I,CO}_2}}{K_1 \cdot 10^{\text{pH}} + V_{\mu^-}} = \frac{44 \text{Щ}_n}{K_1 \cdot 10^{\text{pH}} + V_{\mu^-}}. \quad (4-70)$$

Из этой формулы можно найти pH, подставив  $\text{Щ}_n = K_2 \text{Щ}_d = 1,93 \cdot 3,8 = 7,3$  и  $K_1 = 4,52 \cdot 10^{-7}$  и определив  $\mu$  по формуле (1-4). Значение pH будет примерно равно 7,52, что вполне приемлемо.

Так обстояло бы дело, если бы в дымовых газах не было  $\text{SO}_2$ . Но по условию в газе содержится объемная доля  $\text{SO}_2$  0,5%, что меняет картину. При добавке 2,9% в систему поступает  $435 \text{ м}^3/\text{ч}$  свежей воды. Принимаем, что обработка ведется добавлением воды. Тогда за счет подкисления  $\text{SO}_2$  щелочность ее снизится на

$$\Delta \text{Щ} = \frac{V_1 C_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} \cdot 10^{-8}}{32 \cdot 10^3 Q_{\text{до}}},$$

Плотность  $\text{SO}_2$   $p_{\text{SO}_2} = 2,86 \text{ кг/м}^3$ . Следовательно, щелочность сбора газы воды составит  $\text{Щ}_n = K_2 (3,8 - 0,9) = 5,5$ . При подкислении воды  $\text{SO}_2$  выделится углекислоты  $44 \cdot 0,9 \approx 40 \text{ мг/кг}$  добавка или  $40 \cdot 0,029 \approx 1,2 \text{ мг/кг}$  циркуляционной воды и общая ее концентрация достигнет  $3 + 1,2 = 4,2 \text{ мг/кг}$ . В связи с уменьшением  $\text{Щ}_n$  увеличится и необходимая доза  $\text{CO}_2$ , которая составит по формуле (1-67)  $4,4 \text{ мг/кг}$ . Если не уменьшить количество газов, идущее на обработку, растворенное количество  $\text{CO}_2$  станет больше необходимого, что сделает воду коррозионно-агрессивной. Поэтому необходим повторный расчет с уменьшенным количеством газа.

4-24. Рассмотреть вариант работы системы в условиях предыдущего примера при продувке  $p_{\text{пр}} = 0,5\%$ , т. е. при  $p_2 = 0$  и  $p_1 = 0,5\%$  (охлаждение в градирне).

Решение. По уравнению (1-67) определяем необходимую дозу  $\text{CO}_2$ , полагая  $C_{\text{SO}_2} = 0$ . Для этого предварительно найдем  $K_v = p_d/p_{\text{пр}} = 1,9/0,5 = 3,8$ . Подставив это значение  $K_v$  в уравнение (4-67), найдем  $C_{\text{CO}_2} = 41,3 \text{ мг/л}$ . По уравнению (1-69a) при  $p_{\text{CO}_2} =$

—  $41,3 - 3 = 38,3$  получим  $\beta_{\text{CO}_2} = 0,64$  и далее по уравнению (4-68) определим  $V_r \approx 4500 \text{ м}^3/\text{ч}$  в нормальных условиях. Столь высокое значение  $d_{\text{CO}_2}$  может быть достигнуто только путем обработки всего потока циркуляционной воды перед конденсатором. Увеличение почти в 5 раз расхода дымовых газов есть результат повышения коэффициента упаривания примерно в 2 раза. Общая щелочность оборотной воды при безнакипном режиме достигает  $3,8 \cdot 3,8 = 14,4 \text{ мг/л}$ . Такую весьма высокую щелочность, как показывает опыт, практически нельзя надежно стабилизировать. Поэтому при условиях предыдущего примера нельзя работать с малой продувкой, если в газе нет  $\text{SO}_2$ . Однако и здесь картина меняется, если учесть наличие  $\text{SO}_2$ . При продувке 0,5% и добавке 1,9% в систему будет подаваться всего  $285 \text{ м}^3/\text{ч}$  добавочной воды. Для снижения ее щелочности на  $\Delta\text{Щ}_d = 2,8 \text{ мг-экв/л}$  из уравнения

$$\Delta\text{Щ}_d = \frac{V_r \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot \beta_{\text{SO}_2} \cdot 10^3}{32Q_d \cdot 10^3} \quad (4-70a)$$

находим  $V_r = 860 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Тогда щелочность циркуляционной воды будет составлять  $3,8 \text{ мг-экв/л}$ , а концентрация свободной  $\text{CO}_2$ , как и в предыдущем примере,  $8,5 \text{ мг/л}$ , что достаточно для стабилизации воды. Поэтому рекарбонизация (без  $\text{SO}_2$ ) может успешно применяться только для стабилизации вод со щелочностью не более  $3 \text{ мг-экв/л}$ .

#### ОБРАБОТКА ВОДЫ ФОСФАТАМИ

Обработка циркуляционной воды фосфатами имеет целью воспрепятствовать кристаллизации карбоната кальция на теплопередающих поверхностях оборудования, включенного в систему обратного водоснабжения. Как полагают, это достигается тем, что на гранях микрорекристаллов  $\text{CaCO}_3$  образуется  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , препятствующий дальнейшему росту кристаллов и их агломерации. В качестве реагентов при фосфатировании применяют гексаметафосфат  $(\text{Na}_3\text{PO}_3)_6$ , тринатрийфосфат  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и суперфосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Эти реагенты дают примерно одинаковый результат по предотвращению низкотемпературного накипеобразования. Применяемая доза реагента в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$  составляет  $1,5 - 2,5 \text{ мг/л}$ .

При температуре охлаждающей воды до  $323 \text{ К}$  предельное значение ее щелочности,  $\text{мг-экв/л}$ , может быть определено по формуле [13]:

$$\text{Щ}_{\text{цф}} = a - 0,15 J_{\text{нк}}, \quad (4-71)$$

где  $J_{\text{нк}}$  — жесткость некарбонатная,  $\text{мг-экв/л}$ ;  $a$  — соответственно равно,  $\text{мг-экв/л}$ :  $7,0$  — для поверхностных вод;  $6,0$  — для артезианских.

Требуемое значение  $\Pi_{\text{цф}}$  поддерживается продувкой системы  $p_2$ , определяемой по формуле

$$p_2 = \frac{\Pi_{\text{л}} p_1}{\Pi_{\text{цф}} - \Pi_{\text{д}}} - p_1. \quad (4-72)$$

Если при расчете найдено, что  $p_2 \leq 0$ , то это будет означать, что продувка системы излишняя, так как естественного уноса достаточно для поддержания заданного значения  $\Pi_{\text{цф}}$ . Такой случай возникает, если

$$\Pi_{\text{цф}} \cdot \frac{p_1 + p_2}{p_2} \Pi_{\text{д}} = \frac{p_1}{p_2} \Pi_{\text{д}}. \quad (4-73)$$

Если решить уравнение (4-72) относительно  $\Pi_{\text{цф}}$ , то получим:

$$\Pi_{\text{цф}} = K_y \Pi_{\text{д}}.$$

Приняв в качестве предельного значения  $\Pi_{\text{цф}} = 7$  мг-экв/л и  $K_y = 2$ , найдем  $\Pi_{\text{д}} = 3,5$  мг-экв/л. Следовательно, фосфатирование может быть успешно применено при указанных условиях, если щелочность добавляемой воды не будет превышать 3,5—4,0 мг-экв/л. В противном случае следует применить комбинированный способ обработки: фосфатирование плюс подкисление. В этом случае щелочность в размере  $\Pi_{\text{д}} = 3,5$  мг-экв/л следует удалить кислотой, остальную стабилизировать фосфатами, если выделяющегося  $\text{CO}_2$  будет для этого недостаточно.

4-25. Производственный объект имеет обратное водоснабжение с расходом циркуляционной воды  $15 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>/ч. Добавочная вода имеет щелочность 4,2 мг-экв/л,  $C_{\text{дх}} = 10$  мг/л. Температура воды в системе составляет 30° К. Рассчитать режим фосфатирования циркуляционной воды для летнего периода при охлаждении до температуры в градирнях с  $C_{\text{дг}} = 5$  мг/л и  $\Delta t = 10$  К, окислительность  $O_{\text{д}} = 10$  мг/л  $\text{O}_2$ .

Решение. Для летнего периода по уравнению 4-55)  $p = 1,6\%$ , для больших башенных градирей  $p_2 = 0,6\%$ . В целях экономии свежей воды примем  $p_2 = 0,6\%$ . Тогда по уравнению (4-51)  $K_y = 23$ . Так как  $\Pi_{\text{д}} = 3,5$  мг-экв/л, то  $\Pi_{\text{цф}} = 7$  мг-экв/л — допустимая щелочность добавка будет по уравнению (4-57) равна  $\Pi_{\text{д}} = 3,0$  мг-экв/л. Следовательно, одного фосфатирования при заданных условиях будет недостаточно.

Возможны следующие пути: а) увеличить продувку до требуемого значения; б) применить подкисление добавочной воды, откачивавшейся с фосфатирования; в) ввести подкисление совместно с фосфатированием. Для определения прохода в варианте а) найдем

требуемое значение коэффициента упаривания

$$K_y = \Pi_{\text{цф}} / \Pi_{\text{д}} = 7/4,2 = 1,67.$$

Отсюда можем написать:

$$K_d = \frac{p_d}{p_{\text{пр}}} = \frac{p_1 + p_2 + p_3}{p_2 + p_3} = \frac{p_1}{p_2 + p_3} + 1.$$

Решив это уравнение относительно  $p_3$ , найдем

$$p_3 = \frac{p_1 - (K_y - 1) p_2}{K_y - 1} = \frac{1,6 - (1,67 - 1) \cdot 0,6}{1,67 - 1} = 1,80\%. \quad (4-74)$$

Тогда  $p_{\text{пр}} = 1,80 + 0,6 = 2,4\%$ , что составит  $360 \text{ м}^3/\text{ч}$  добавочной воды на компенсацию потерь с продувкой

В варианте (б) следует по уравнению (4-61) определить предельно допустимую щелочность циркуляционной воды  $\Pi_{\text{д}}$ , которая будет равна  $5,7 \text{ мг-экв/л}$  при  $p_3 = 0$ , т. е. при минимальной продувке, тогда

$$\Delta \Pi_{\text{д}} = \Pi_{\text{д}} - \Pi'_{\text{д}} / K_y = 4,2 - 5,7/3,7 = 1,55 \text{ мг-экв/л}.$$

В этом варианте продувка составит всего  $0,6\%$ , но потребуются расход кислоты в количестве

$$q_{\text{кс}} = 15 \cdot 10^3 \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} \cdot 1,55 \cdot 49 \cdot 10^{-6} \cdot 720 = 18 \text{ т/мес.}$$

Экономически вариант (б) более выгоден.

Если принять стоимость добавочной воды  $4,0 \text{ коп/м}^3$  (без стоимости электроэнергии), то экономия только от сокращения продувки составит в варианте (б) по сравнению с (а)

$$\Delta \Delta_{\text{ф}} = (p^{\text{а}}_{\text{пр}} - p^{\text{б}}_{\text{пр}}) Q_{\text{д}} \cdot 10^{-4} \cdot 4 \cdot 8 \cdot 10^3 \approx 86 \text{ тыс. руб/год.}$$

Расход  $75\%$ -ной серной кислоты в год составит  $18 \cdot 12 \cdot 1,33 = 288 \text{ т}$ . При стоимости кислоты  $13,7 \text{ руб/т}$  общие затраты на кислоту составят  $288 \cdot 13,7 = 3900 \text{ руб/год}$ . Экономическая выгода очевидна

В варианте (в) необходимо снизить щелочность добавочной воды на  $1,2 \text{ мг-экв/л}$ . Тогда степень упаривания циркуляционной воды будет  $\Pi_{\text{цф}} / \Pi_{\text{д}} = 7/3 = 2,4$ . По уравнению (4-74) определим  $p_2 = 0,64\%$ , откуда  $p_{\text{д}} = 2,86\%$ ,  $p_{\text{пр}} = 1,24\%$ . Расход  $75\%$ -ной серной кислоты составит  $1,2 \cdot 15 \cdot 10^3 \cdot 2,86 \cdot 10^{-2} \cdot 49 \cdot 10^{-6} \cdot 720 = 18 \text{ т/мес.}$  Количество продувочной воды будет равно  $115 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Таким образом, этот вариант дороже варианта (б) на  $95 \cdot 8 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 10^{-2} = 29500 \text{ руб/год}$  из-за большей продувки системы. Однако рассматриваемый вариант имеет важные преимущества, состоящие в том, что он в большей мере, чем вариант (б), способствует более скоростному режиму работы оборотного цикла. Поэтому представляется наиболее подходящим вариант (в), дополненный фтористированием для создания в системе противокоррозионных условий. Расход технического продукта (фосфата),  $\text{г/м}^3$ , с учетом потерь в расчете на  $1 \text{ м}^3$  добавочной воды определяется по формуле

$$q_{\text{ф}} = \left( d_{\text{ф}} + \frac{5W}{24q_{\text{д}}} \right) \frac{100}{C_{\text{ф}}}, \quad (4-75)$$

где  $W$  — полный объем системы оборотного водоснабжения,  $\text{м}^3$ ;  $q_d$  — расход добавочной воды,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $C_\phi$  — содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в техническом продукте, % (в гексаметафосфате 50—52%, тринатрийфосфате 17—18%, суперфосфате 16—18%);  $d_\phi$  — доза  $\text{P}_2\text{O}_5$ , принимается в пределах 1,5—2,5  $\text{мг}/\text{л}$   $\text{P}_2\text{O}_5$ .

В варианте (б)  $p_d = 2,2\%$  и, следовательно,  $q_d = 2,2 \cdot 15 \cdot 10^3 \times 10^{-2} = 330 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $W = 1000 \text{ м}^3$ , тогда  $q_\phi = 2,13(100/17) = 12,5 \text{ г}/\text{м}^3$  суперфосфата.

4-26. Объем воды в бассейне оборотного цикла равен  $5 \cdot 10^5 \text{ м}^3$ , а количество воды в обороте  $2 \cdot 10^4 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Через какое время работы системы с момента пуска начальная концентрация хлоридов  $C_n$  в оборотной воде увеличится вдвое при условии, что  $p_1 = 0,012$ ,  $C_n = C_d$  и система работает без продувки?

Решение. По условию  $C_n = 2C_n = 2C_d$

Условие работы системы без продувки определяется следующим равенством:

$$W(C_n - C_n) = q_d C_d t = p_1 Q_d C_d t, \quad (4-76)$$

откуда

$$t = \frac{W(C_n - C_n)}{q_d C_d}.$$

Подставив  $C_n = 2C_n$  и  $q_d = p_1 Q_d$ , найдем  $t = 5 \cdot 10^5 (2 \cdot 10^{-1} - 1,2 \times 10^{-2}) = 2080 \text{ ч}$ . Равенству (4-76) можно придать и следующий вид:

$$K_y = C_n/C_d = 1 + \frac{p_1 Q_d}{W} t.$$

#### ЗАДАЧИ

4-38. Как следует из равенства (4-56), скорость увеличения концентрации солей в оборотной воде при работе системы без продувки зависит от отношения  $Q_{об}/W$ . Чему должно быть равно это отношение, чтобы после 3,5 тыс. ч работы оборотного цикла и  $p_1 = 1,2\%$  значение  $K_y$  не превышало 1,8? Какими единицами оно измеряется?

4-39. По условию предыдущей задачи определить конечную концентрацию в воде хлоридов, если начальная концентрация равна 50  $\text{мг}/\text{л}$ .

Ответ: 90  $\text{мг}/\text{л}$ .

4-40. Какое количество воды необходимо выводить из оборотного цикла и сколько свежей воды следует в него подавать, чтобы поддержать значение  $K_y$  на уровне 1,5 при  $Q_{об} = 50 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$  и  $p_1 = 1,5\%$

Ответ:  $q_{пр} = 1500 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  
 $q_d = 2250 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

4-41. Добавка в оборотную систему водоснабжения электростанции равна 3%. Определить коэффициент упаривания, если  $p_1 = 1,2\%$ .

Ответ:  $K_y = 1,67$ .



4-42. Определить добавку свежей воды в оборотный цикл при условии, что упаривание воды, находящейся в обороте, не должно превышать 10% при  $p_1=1,6\%$ .

Ответ:  $p_d=17,6\%$ .

4-43. Потери воды на разбрызгивание для градирен составляют в среднем 0,5%. Чему будет равен коэффициент упаривания, если градирни будут работать без продувки, т. е. при  $p_3=0$  и  $p_1=1,2\%$ ?

Ответ:  $K_y=3,4$ .

4-44. Определить максимальное значение коэффициента упаривания для брызгальных бассейнов средней производительности, работающих с уносом 2%, при условии работы без продувки и с  $p_1=1,6\%$ ?

Ответ:  $K_y=1,8$ .

4-45. Карбонатная жесткость добавляемой воды составляет 1,5 мг-экв/л, а циркуляционной 2,25 мг-экв/л. Происходит ли разложение  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , если  $p_d=2,4\%$  и  $p_1=0,008$ ?

4-46. Допустимая щелочность циркуляционной воды равна 4,5 мг-экв/л. Определить предельно допустимое значение карбонатной жесткости добавляемой воды, если суммарное значение продувки  $p_{пр}=4\%$  и  $p_1=0,016$ .

Ответ: 3,2 мг-экв/л.

4-47. Определить количество выпадающего в оборотной системе  $\text{CaCO}_3$ , если  $K_y=1,6$ , карбонатная жесткость оборотной воды 4,8 мг-экв/л и добавляемой 3,5 мг-экв/л.

4-48. Конденсатор паровой турбины поверхностью охлаждения 2500 м<sup>2</sup> охлаждается водой по прямоточной схеме. Через 4 тыс. ч работы на всей поверхности конденсатора возникли карбонатные отложения толщиной 0,1 мм при плотности, равной 2000 кг/м<sup>3</sup>. На сколько мкг-экв/л должна снизиться карбонатная жесткость прошедшей через конденсатор воды, если считать, что весь образующийся  $\text{CaCO}_3$  при распаде бикарбоната кальция идет на образование отложений и количество охлаждающей воды составляет  $12,5 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>/ч?

Ответ:  $\Delta J_{жк}=200$  мкг-экв/л.

4-49. В качестве добавочной воды в оборотную систему электростанции подают речную воду, загрязненную гидратом закиси железа, количество которого доходит до 4 мг/л. В оборотном цикле станции это соединение переходит в гидрат окиси за счет окисления кислородом

воздуха, насыщающим воду при разбрызгивании ее в бассейне. выпадающий в осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  дает отложения на трубках конденсаторов, что ухудшает работу паровых турбин. Для борьбы с отложениями этого рода были высказаны следующие предложения, из которых одно исключает другое: а) значительно увеличить продувку оборотной системы и этим усилить осветление воды в ней; б) снизить продувку воды в системе до минимума. Какое из этих предложений правильно и почему? Учесть, что  $K_y=1,2$  и концентрация гидроокиси железа в оборотной воде составляет 2,3 мг/л.

4-50. По условиям предыдущей задачи определить количество гидроокиси железа, которое вносится в оборотный цикл 1 м<sup>3</sup> добавляемой воды.

Ответ: 2,47 г/м<sup>3</sup>.

4-51. Насколько необходимо снизить подкислением карбонатную жесткость добавляемой воды, значение которой составляет 5 мг-экв/л, если  $K_y=1,3$  и допустимая щелочность оборотной воды 5 мг-экв/л?

Ответ: 1,15 мг-экв/л.

4-52. Определить по условиям предыдущей задачи годовой (8760 ч) расход технической 75%-ной серной кислоты на подкисление добавляемой воды, если количество воды в обороте равно  $25 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>/ч и  $p_d=3\%$ .

Ответ: примерно 470 т/год.

4-53. Подкисление (задача 4-51) было заменено фосфатированием. Чему будет равен годовой расход суперфосфата, если учесть, что избыток  $\text{PO}_4^{3-}$  в оборотной воде должен быть 3, 5 мг/л, а содержание этого иона в техническом продукте составляет 23%?

Ответ: примерно 100 т/год.

4-54. В оборотную систему добавляют воду из двух источников водоснабжения. Щелочность первого источника  $Щ_1=1,5$  мг-экв/л и второго  $Щ_2=3,0$  мг-экв/л. Определить максимально возможный размер добавки воды в систему из второго источника в смеси с водой первого, если  $K_y=1,5$  и допустимая щелочность оборотной воды равна 4 мг-экв/л. Учесть условия безнакипного режима работы системы.

Ответ: смесь состоит из 21% воды первого источника и 79% воды второго источника.

4-55. Определить продувку для оборотной системы, описанной в задаче 4-5, при  $p_1=1,6\%$  и установить, па-

сколько она уменьшится, если вместо найденной в этой задаче смеси подавать воду только из первого источника?

Ответ:  $p_{\text{пр}} = 3,2\%$ ; продувка уменьшится на  $2,26\%$ .

4-56. Для восполнения потерь оборотной воды электростанции могут быть использованы два источника водоснабжения. Стоимость воды первого источника составляет  $1,2 \text{ коп/м}^3$  и второго  $3,0 \text{ коп/м}^3$ , а щелочность воды соответственно равна  $3,8$  и  $1,8 \text{ мг-экв/л}$ . Эксплуатационные параметры оборотной системы следующие:  $K_y = 1,6$ ;  $p_1 = 1,4\%$ ; предельная щелочность оборотной воды равна  $5 \text{ мг-экв/л}$ ; количество воды в обороте составляет  $23 \cdot 10^8 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Возможны следующие варианты использования воды этих источников; а) первого и второго совместно в различной пропорции; б) только второго; в) только первого. Какой из этих вариантов является наиболее экономичным по стоимости и количеству расходуемой воды?

Ответ: по стоимости - вариант (в);  
по расходу воды — вариант (б).

4-57. Продувка оборотного цикла составляет  $3,5\%$ . Определить размер добавки в нее свежей воды, если  $p_1 = 0,95\%$ .

Ответ:  $4,45\%$ .

4-58. Количество воды, находящейся в обороте, составляет  $35 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрация хлор-иона в добавляемой воде  $82 \text{ мг/л}$  и в оборотной воде  $156 \text{ мг/л}$ . Определить значение продувки и добавки,  $\text{м}^3/\text{ч}$ , для летнего периода, когда  $p_1 = 1,6\%$ .

Ответ:  $q_{\text{пр}} = 620 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  
 $q_{\text{д}} = 1180 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

4-59. Для удаления отложений карбоната кальция со стенок трубопровода в протекающую по нему воду вводят углекислый газ. Как узнать, идет ли процесс растворения  $\text{CaCO}_3$ ?

4-60. На электростанции мощностью  $200 \text{ тыс. кВт}$  находится в обороте  $50 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$  воды. В распоряжении станции имеются два источника водоснабжения: 1 и 2, щелочность воды которых соответственно равна  $4,1$  и  $2,9 \text{ мг-экв/л}$ . Продувка оборотной системы составляет  $3\%$ ; предельная щелочность циркуляционной воды равна  $4,9 \text{ мг-экв/л}$  и  $p_1 = 1,2\%$ . Определить, что экономически более выгодно: а) использовать воду источника 1

и подкислять ее; б) смесь воды от источников 1 и 2; в) взять воду только от источника 2, не обрабатывать ее. При этом учесть, что стоимость воды источника 1 составляет 1,5 коп/м<sup>3</sup>, источника 2 равна 2,2 коп/м<sup>3</sup>, 75% серной кислоты 36,0 руб/т. Размер продувки увеличивать нельзя, наоборот, желательно ее снижение.

Ответ: вариант (в).

4-61. В оборотном цикле циркулирует  $10 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>/ч воды, температура которой после конденсаторов равна 308 К. Определить, какое количество свежей воды температурой 283 К необходимо было бы добавить в цикл, чтобы снизить температуру оборотной воды с 308 до 283 К?

Ответ:  $6,7 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>/ч.

4-62. Добавка свежей воды в оборотную систему составляет 600 м<sup>3</sup>/ч. Щелочность добавляемой воды подкислением серной кислотой снижают на 3 мг-экв/л. Определить годовой (8760 ч) расход 75%-ной серной кислоты и дозировку 10%-ного ее раствора ( $\gamma_r = 1,06$  г/см<sup>3</sup>).

Ответ: примерно 1030 т/год; 13,9 л/мин.

4-63. Предельная щелочность циркуляционной воды составляет 4,5 мг-экв/л. Щелочность добавочной воды равна 4,2 мг экв/л. Насколько необходимо снизить подкислением щелочность добавляемой воды, если  $p_1 = 1,4\%$  и  $p_{пр} = 3\%$ .

Ответ: на 1,13 мг-экв/л.

4-64. Через раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , налитый в колбу, пропускают  $\text{CO}_2$ . Раствор вначале приобретает молочный цвет, затем появляется осадок. При дальнейшем пропускании углекислого газа осадок исчезает и раствор вновь делается прозрачным. Если его после этого нагреть до кипения, то вновь выпадает осадок. Объяснить происходящие процессы.

4-65. По трубопроводу, в котором находились твердые карбонатные отложения  $\text{CaCO}_3$ , начали подавать артезианскую воду, содержащую свободную углекислоту. Через месяц работы отложений в трубопроводе не оказалось. Объяснить причину такого явления.

4-66. Трубопровод известковой воды оказался забитым отложениями  $\text{CaCO}_3$ , толщина которых достигала 10 мм на длине 25 м. Для удаления этих отложений в воду, подаваемую по этому трубопроводу, стали вводить  $\text{CO}_2$ . Определенная после этого в начале

$Щ_{II}$  и в конце  $Щ_{II}$  упомянутого участка трубопровода щелочность воды оказалась равной соответственно 1,0 и 1,3 мг-экв/л. Определить количество  $CO_2$ , израсходованное непосредственно на растворение карбоната кальция, а также время, необходимое для полного растворения отложений, если диаметр трубопровода 75 мм, расход воды 25 м<sup>3</sup>/ч и плотность отложений равна  $2 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Ответ: 44,9 кг; 272 ч.

## Глава пятая

### ОСВЕТЛЕНИЕ ВОДЫ ФИЛЬТРОВАНИЕМ

#### ФИЛЬТРЫ С ЗЕРНИСТЫМ ЗАГРУЖЕНИЕМ

Осветление воды фильтрованием широко применяется в технологии обработки воды. Для этого осветляемую воду фильтруют через слой зернистого материала (кварцевого песка, дробленого антрацита, керамзита и др.), загруженного в фильтр.

Если обозначить производительность фильтровальной установки брутто  $Q_b$ , м<sup>3</sup>/ч, нетто  $Q_n$  и расход воды на ее собственные нужды  $q_{сн}$ , то

$$Q_b = Q_n + q_{сн} \quad (5-1)$$

Необходимая для получения этого количества воды площадь фильтрования определяется по формуле

$$F_0 = \frac{24Q_b}{v_0(24 - n_0 t_0)} = \frac{Q_b}{v_0} K_0, \quad (5-2)$$

где  $v_0$  — скорость фильтрования, принимаемая в пределах 5—10 м/ч;  $n_0$  — количество промывок фильтра в сутки (не более трех);  $t_0$  — время простоя фильтра в промывке, обычно около 30—45 мин.

Коэффициент

$$K_0 = \frac{24}{24 - n_0 t_0} \quad (5-3)$$

учитывает простой фильтров в период промывки. Количество устанавливаемых фильтров  $m_0$  будет определяться формулой

$$m_0 = \frac{F_0}{0,785d_\phi^2} = \frac{K_0 Q_0}{0,785d_\phi^2 v_0}, \quad (5-4)$$

где  $d_\phi$  — диаметр фильтра, м.

В свою очередь

$$n_0 = \frac{24}{T_0 + t_0}; \quad (5-4a)$$

$$T_0 = \frac{h_0 \Gamma p \cdot 10^3}{v_0 C_B}, \quad (5-5)$$

где  $T_0$  — межпромывочный период, ч;  $\Gamma p$  — грязеемкость фильтрующего материала,  $\text{кг/м}^3$ ;  $C_B$  — концентрация взвешенных веществ в фильтруемой воде,  $\text{мг/л}$ .

Значение  $\Gamma p$  может изменяться в широких пределах в зависимости от характера взвешенных веществ, их фракционного состава, фильтрующего материала и др. При расчетах можно принимать  $\Gamma p = 3 \div 4 \text{ кг/м}^3$ , в среднем  $3,5 \text{ кг/м}^3$ . Значение  $\Gamma p$  может быть подсчитано по формуле

$$\Gamma p = \frac{q_0 C_B}{h_0 f_0 \cdot 10^3}, \quad (5-6)$$

где  $q_0$  — количество воды, осветленной за фильтроцикл,  $\text{м}^3$ ;  $f_0$  — площадь фильтра,  $\text{м}^2$ ;  $h_0$  — высота слоя фильтрующего материала, м.

Рабочий цикл фильтров прерывается остановкой для восстановления их работоспособности. В то же время потребители обработанной воды расходуют ее непрерывно. Ввиду этого возникает необходимость в создании на установках резерва в фильтрах или запаса воды в баках, особенно если учесть периодический вывод фильтров в ремонт.

Количество фильтров, выводимых одновременно в промывку (регенерацию), зависит от общего их числа  $m_0$  на установке. Если

$$m_0 \leq \frac{T_0 + t_0}{t_0}, \quad (5-7)$$

в промывке (регенерации) будет находиться один фильтр. При

$$m_0 = \frac{T_0 + t_0}{t_0} + x, \quad (5-8)$$

где  $x \leq m_0$ , на промывку будут останавливаться два аппарата.

Если  $x > m_0$ , то в промывке будут находиться три фильтра и т. д. Формула (5-4) учитывает это: определенное по ней количество фильтров будет достаточным и при одновременном выводе на промывку (регенерацию) двух и большего количества фильтров. Это достигается введением коэффициента  $K_0$ .

Если необходимое количество фильтров на установке составляет  $m_{\text{н}}$ , а общее, включая и резервные,  $m_0$ , то резерв  $r$  будет равен:

$$r = \frac{m_0 - m_{\text{н}}}{m_{\text{н}}}. \quad (5-9)$$

При расчете количества фильтров по уравнению (5-4) под резервом следует понимать фильтры, устанавливаемые для замены выводимых в ремонт. Обычно устанавливается один резервный фильтр, поэтому

$$r = \frac{100}{m_0 - 1} \%. \quad (5-10)$$

Если производительность установки равна  $Q_0$ , м<sup>3</sup>/ч, то при данном  $r$  единичная производительность устанавливаемых фильтров должна быть равна  $q_{\text{ф}} = Q_0 / m_0 - 1$ . Таким образом, производительность фильтров и их количество не являются произвольными параметрами, они зависят от  $r$  и  $Q_0$ .

Водоподготовительная установка может быть укомплектована фильтрами разной производительности и разным количеством, однако целесообразно устанавливать меньшее количество фильтров, так как это позволяет сократить количество арматуры, фланцев, т. е. элементов, снижающих надежность.

Средняя фактическая производительность фильтра  $q_{\text{ср}}$  за межрегенерационный (межпромывочный) период равна:

$$q_{\text{ср}} = \frac{v_0 f (T_0 + t_0)}{T_0}. \quad (5-11)$$

С увеличением  $T_0$  дробь  $(T_0 + t_0) / T_0$  стремится к единице. Следовательно, фактическая скорость фильтра-

ния всегда больше расчетной, если последняя принимается без учета простоя фильтра на регенерации (промывке).

Значения собственных нужд осветлительных фильтров в процентах к исходной воде могут быть подсчитаны по формуле

$$q'_{c.н} = 2 + \frac{0,4C_v}{Fph_0} \quad (5-12)$$

Количество воды, идущей на промывку зернистого осветлительного фильтра  $q_{п}$ ,  $m^3$ , находится по формуле

$$q_{п} = \frac{3,6i_0f_0t'_0}{60}, \quad (5-13)$$

где  $i_0$  — интенсивность промывки, л/( $m^2 \cdot c$ );  $f_0$  — площадь сечения фильтра,  $m^2$ ;  $t'_0$  — время промывки, мин.

5-1. Проектируется водоподготовительная установка производительностью брутто 850  $m^3/ч$ . Исходная вода содержит 60—80 мг/л взвешенных веществ. Определить количество фильтров, их производительность и другие технико-экономические показатели установки.

Решение Используем осветлительные фильтры с высотой слоя фильтрующего материала 0,9 м Принимаем грязеемкость равной 4 кг/ $m^2$ , скорость фильтрования 5 м/ч. Межпромывочный период в этом случае равен:

$$T_0 = \frac{4 \cdot 10^3 \cdot 0,9}{5 \cdot 80} = 9 \text{ ч.}$$

Количество промывок в сутки составит  $n_0 = 24/(T_0 + t_0) = 2,5$  Необходимую общую площадь найдем из выражения (5-2).

$$F_0 = \frac{24 \cdot 850}{5(24 + 2,5 \cdot 0,5)} = 180 \text{ м}^2.$$

Принимаем к установке фильтры диаметром 3,4 м с площадью 9  $m^2$ . Количество их будет равно  $180/9 = 20$  шт. Так как по уравнению (5-8) в данном случае  $20 > T_0 + t_0$ , то для регенерации следует предусмотреть дополнительно один фильтр и для ремонта один всего, следовательно, нужно предусмотреть 22 аппарата. Такое количество фильтров устанавливать нецелесообразно. Для уменьшения их числа следует установить трехкамерные фильтры диаметром 3 м и площадью сечения 21  $m^2$ . Их необходимо  $180/21 \approx 9$  шт., плюс один для регенерации и один резервный, всего 11 шт.

Собственные нужды по уравнению (5-12) будут равны:

$$q'_{c.н} = 2 + \frac{0,4 \cdot 80}{4 \cdot 0,9} = 10,9\%,$$

что составляет 93  $m^3/ч$ . Следовательно, количество осветленной воды (производительность нетто) будет равно 750  $m^3/ч$ . На обработку



этого количества необходимо рассчитывать следующую ступень водо-подготовительной установки (катионитные фильтры I ступени).

5-2. После сооружения осветлительной установки, рассчитанной в предыдущем примере, качество исходной воды изменилось в худшую сторону. Концентрация взвешенных веществ в весенне-осенний период (4 мес/год) увеличилась до 180 мг/л. Как изменится работа установки и какова будет ее производительность?

Решение. Длительность фильтроцикла теперь уменьшится и станет равной

$$T_2 = T_1 \frac{C_1}{C_2} = 9 \frac{80}{180} = 4 \text{ ч.}$$

а количество промывок возрастет до

$$n'_0 = \frac{24}{T_2 + t_1} = \frac{24}{4 + 1,5} \approx 5,$$

где  $t'_0 = 1,5$  ч для трехкамерного фильтра.

Собственные нужды увеличатся до 20%, производительность установки нетто снизится до 680 м³/ч. Это означает, что при этих условиях установка не обеспечит объект водой. Этот вывод весьма важен, так как показывает, что при проектировании осветлительной установки весьма важно правильно оценить концентрацию взвешенных веществ в исходной воде. Для условий данного примера могли бы быть использованы следующие варианты: а) установка предвключенного осветлителя; б) установка предвключенных осветлительных фильтров с крупнозернистой загрузкой (1—2 мм); в) в период паводковой мутности исходной воды на установку можно подать осветленную (питьевую) воду в необходимом количестве.

Существует и еще одно решение, которое вытекает из рассмотрения формулы (5-5). При высоком значении  $C_2$  для сохранения того же значения  $T_0$  необходимо увеличить грязеемкость материала фильтра  $Gr$ . Известно, что высокой грязеемкостью обладают более крупные фракции зернистого материала. Поэтому следует применить двухслойные (а может быть, и трехслойные) фильтры. Верхний слой ( $h_0 \approx 0,6$  м) крупностью 0,8—1,8 мм, нижний ( $h_0 \approx 0,6 \pm 0,8$  м) крупностью 0,5—1,2 мм. Верхний материал должен обладать меньшей насыпной плотностью (например, антрацит или керамзит), нижний — большей (кварцевый песок). Такие фильтры обладают значительно большей грязеемкостью. Того же эффекта можно достичь, установив две группы фильтров: первая — крупнозернистые (1—2 мм) для грубого фильтрования, вторая — мелкозернистые для тонкого фильтрования.

5-3. Фильтровальная установка состоит из  $m_0 = 12$  однокамерных однослойных фильтров диаметром 2,6 м с высотой слоя 0,9 м. На нее поступает исходная вода с концентрацией взвешенных веществ: а) 56 мг/л зимой и летом; б) 100 мг/л весной и осенью. Производится коагуляция на фильтрах с дозой  $Al_2(SO_4)_3$  0,6 (а) и 0,8 (б) мг-экв/л. Определить, какое количество осветленной воды можно получить от этой установки.

Решение. Принимаем, что фильтры должны работать с такой интенсивностью, чтобы количество промывок в сутки не превышало трех. Исходя из этого длительность фильтроцикла будет составлять при  $t_0 = 0,5$  ч

$$T_0 = 24 / (n_0 - t_0) = 24 / (3 - 0,5) = 7,5 \text{ ч.}$$

а) скорость фильтрования по уравнению (5-5) будет равна:

$$a) v_0 = \frac{0,9 \cdot 4 \cdot 10^3}{7,5 \cdot 71,6} = 6,7 \text{ м/ч};$$

$$b) v_0 = 4,0 \text{ м/ч.}$$

Производительность брутто найдем по уравнению (5-4):

$$a) Q_0 = \frac{12 \cdot 5,3 \cdot 6,7}{1,07} = 400 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$b) Q_0 = 340 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Собственные нужды установки составят:

$$a) q'_{\text{сн}} = 2 + \frac{0,4 \cdot 71,6}{4 \cdot 0,9} = 10\%;$$

$$b) q'_{\text{сн}} = 15,5\%.$$

Производительность установки по осветительной воде равна:

$$a) 400 \cdot (1 - 0,1) = 360 \text{ м}^3/\text{ч}; \quad b) 340 \cdot (1 - 0,155) \approx 300 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

#### ЗАДАЧИ

5-1. На водоочистке установлено три фильтра диаметром 2,5 м и два — диаметром 2 м. Определить среднесуточную производительность всей фильтровальной установки, если фильтроцикл первой группы фильтров 10 и второй 8 ч, а скорость фильтрования равна 4,8 м/ч.

Ответ: 95,1 м<sup>3</sup>/ч.

5-2. Фильтровальная установка, состоящая из четырех фильтров, была рассчитана без учета простоя фильтров на промывке. Расчетная скорость фильтрования была принята 5 м/ч. В действительности продолжительность фильтроцикла составила 10 ч. Определить фактическую скорость фильтрования.

Ответ: 5,24 м/ч.

5-3. Действующая фильтровальная установка, состоящая из четырех фильтров диаметром 2 м, работая при максимальной скорости фильтрования 4,5 м/ч, имела среднесуточную часовую производительность 53,5 м<sup>3</sup>/ч. Один фильтр необходимо остановить на ревизию и ремонт. Определить скорость фильтрования, с которой должны работать оставшиеся три фильтра, чтобы обеспечить ту же производительность, если количество промывок в сутки каждого фильтра составляет 2,4.

Ответ: 6,0 м/ч.

5-4. Действующая фильтровальная установка, состоящая из трех фильтров диаметром 2 м, работает при предельной скорости фильтрования 6 м/ч, превышать

которую нельзя. При остановке одного фильтра на промывку два оставшихся в работе не могут покрывать потребность в воде, составляющую 53 м<sup>3</sup>/ч. Разность между этой цифрой и производительностью двух работающих фильтров должна восполняться за счет буферного бака фильтрованной воды. Определить полезный объем буферного бака  $V_0$  при условии, что остаток воды в нем к моменту включения в работу промываемого фильтра должен быть не менее 6 м<sup>3</sup>. Найти также время  $t$  заполнения его водой при работе всех трех фильтров.

Ответ:  $V_0=13,65$  м<sup>3</sup>;  $t=2,2$  ч.

5-5. Фильтровальная установка, оборудованная шестью механическими фильтрами диаметром 3 м, работает с постоянной производительностью, равной 190 м<sup>3</sup>/ч. При остановке одного фильтра на промывку производительность работающих фильтров должна быть увеличена, чтобы компенсировать недостаток в воде. Определить производительность одного фильтра при работе (а) шести и (б) пяти фильтров и скорость фильтрования.

Ответ: а) 31,7 м<sup>3</sup>/ч; 4,45 м/ч;  
б) 38 м<sup>3</sup>/ч; 5,35 м/ч.

5-6. Чему равна длительность фильтроцикла при осветлении воды, содержащей 100 мг/л загрязнений, скорости фильтрования 5 и 10 м/ч и грязеемкости материала 4 кг/м<sup>3</sup>.

Ответ: 8 и 4 ч.

5-7. В период паводка количество взвешенных веществ в исходной воде, поступающей на фильтровальную установку, состоящую из четырех фильтров  $d=2,6$  м и  $Q_6=80$  м<sup>3</sup>/ч, возросло до 150 мг/л, а доза коагулянта — до 0,8 мг-экв/л. Определить количество промывок фильтров в течение суток при условии, что предельная грязеемкость фильтров равна 3 кг/м<sup>3</sup>, а производительность установки осталась неизменной.

Ответ:  $n_0=4,65$ .

5-8. Определить суточный расход воды на промывку восьми механических фильтров диаметром 3 м, которыми оборудована фильтровальная установка с производительностью при работе всех фильтров 280 м<sup>3</sup>/ч. Интенсивность промывки 12 л/(м<sup>2</sup>·с), время промывки 6 мин, количество промывок в сутки — две.

Ответ: 489,6 м<sup>3</sup>/сут или 20,4 м<sup>3</sup>/ч.

- 5-9. Определить необходимый рабочий объем бака для промывки механических фильтров диаметром 3 м при интенсивности промывки  $12 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

Ответ:  $36,6 \text{ м}^3$ .

- 5-10. Определить требуемую производительность насоса, который следует установить взамен промывочного бака для промывки механических фильтров диаметром 1,5; 2,5; 3 м, при интенсивности промывки  $12 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

Ответ: 76, 212,  $307 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

- 5-11. Определить количество исходной воды, которое необходимо подать на фильтровальную установку, состоящую из пяти фильтров диаметром 2,6 м, с учетом ее собственных нужд, если производительность ее по фильтрованной воде должна составлять  $150 \text{ м}^3/\text{ч}$ , при количестве промывки в сутки 2,4, длительности промывок (взрыхлений) 6 мин и интенсивности промывки  $12 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

- 5-12. Фильтровальная установка, состоящая из  $m_0$  фильтров диаметром  $d_{\text{ф}}$ , м, работает при скорости фильтрования  $v_0$  м/ч. Определить: среднесуточную часовую производительность установки; потребность в воде на собственные нужды (в процентах от количества поступающей на установку исходной воды) при интенсивности промывки  $i_0$ ,  $\text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  длительности взрыхляющей промывки  $t'_0$ , мин, и простое фильтра в промывке  $t_0$ , ч; количество промывок фильтров в сутки равно  $n_0$ .

- 5-13. Требуется спроектировать фильтровальную установку производительностью по осветленной воде (нетто)  $300 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Определить количество фильтров диаметром 3 м, которое необходимо для этого установить, исходя из следующих данных: скорость фильтрования 5 м/ч, количество промывок в сутки — две, время простоя фильтра при промывке 40 мин.

Ответ: 9 фильтров.

- 5-14. Определить расход воды на собственные нужды фильтровальной установки, рассмотренной в предыдущей задаче, в процентах к количеству исходной воды, поступающей на фильтры, если интенсивность взрыхляющей промывки равна  $12 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  и длительность взрыхления 6 мин.

Ответ: 7,14%.

- 5-15. Необходимо построить фильтровальную установку производительностью нетто  $45 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Определить диа-

метр фильтров, а также потребность в воде на собственные нужды фильтровальной установки. Необходимые для расчета данные взять из задач 5-13 и 5-14. Количество фильтров должно быть не менее трех.

Ответ: 2 м; 7,5%.

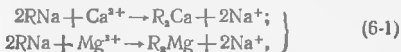
5-16. Блочная обессоливающая установка (БОУ) энергоблока СКД 300 МВт состоит из трех ФСД и пяти механических фильтров диаметром 2,6 м с высотой слоя 1,2 м. Количество конденсата, поступающего на БОУ, составляет 800 м<sup>3</sup>/ч. Определить количество задерживаемого каждым из этих механических (сульфоугольных) фильтров магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> для следующих условий: промывка фильтров производится через 4 тыс. ч, фильтры задерживают в среднем 5 мкг/л Fe.

## Глава шестая

### ОБРАБОТКА ВОДЫ ПО МЕТОДУ ИОННОГО ОБМЕНА

#### 6-1. НАТРИЙ-КАТИОНИРОВАНИЕ

Процесс натрий-катионирования широко используется в промышленности для умягчения воды, т. е. удаления из нее катионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>. Он заключается в том, что умягчаемая вода фильтруется с определенной скоростью через слой катионита с обменным катионом натрия. В этом слое протекают обменные реакции



в результате которых катион натрия переходит в воду, а Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> остаются в катионите. После замещения всех обменных катионов натрия кальцием и магнием процесс умягчения прекращается.

Реакции (6-1) протекают во времени. Поэтому, начавшись при контакте обрабатываемой воды с катионитом, они заканчиваются в плоскости *в, г* (рис. 6-1, I) на некоторой глубине *h<sub>р.з.</sub>* Ниже плоскости *в, г* находится свежий (неистощенный) катионит. В процессе работы фильтра работающая зона *а-б-в-г* смещается вниз, и спустя некоторое время в слое катионита образуются три зоны: *А* — истощенного, *Б* — работающего, *В* — све-

жего катионита (рис. 6-1, II). Верхняя горизонталь  $в-г$  (рис. 6-1, IV) соответствует жесткости исходной воды, а нижняя  $а-б$  — умягченной. Точка  $а$  характеризует начало работы катионитного фильтра. В момент, когда плоскость работающей зоны  $в-г$  достигнет нижней границы слоя катионита (рис. 6-1, III), отмечается повышение жесткости умягченной воды («проскок» жестко-

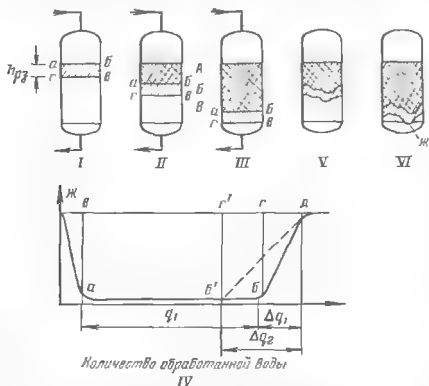


Рис. 6-1. Графическая интерпретация процесса катиопр-  
вания воды.

сти) и фильтр отключается на регенерацию, чему на графике соответствует точка  $б$ . При дальнейшей работе фильтра жесткость фильтрата будет возрастать, пока в точке  $д$  не достигнет значения  $Ж_{и в}$ .

Площадь  $а-б-г-в$  соответствует полной рабочей динамической обменной емкости (ДООЕ) всего слоя катионита

$$E_p = q_1 Ж_{и в} = v_k T Ж_{и в} \quad (6-2)$$

Если  $E_p$  разделить на объем катионита в фильтре  $ω_k = h_k f$ , получим рабочую удельную динамическую обменную емкость  $e_p$ , г-экв/м<sup>3</sup>

$$e_p = \frac{E_p}{f h_k} = \frac{v_k T Ж_{и в}}{h_k} \quad (6-3)$$

Из этого равенства можно определить межрегенерационный период работы фильтра  $T$ , ч:

$$T = \frac{e_p h_k}{v_k J_{\text{н.в}}}, \quad (6-4)$$

где  $J_{\text{н.в}}$  — жесткость исходной воды, мг-эка/л;  $f$  — площадь сечения фильтра,  $\text{м}^2$ ;  $v_k$  — скорость фильтрования воды, м/ч;  $h_k$  — высота слоя катионита в фильтре, м.

Описанный выше процесс катионирования является идеальным.

На практике по разным причинам работающая зона в большей или меньшей мере может искривляться. Возникающая тогда картина схематически представлена на рис. 6-1, V—VI. Искривленная работающая зона достигает границы слоя катионита участком  $ж$ , качество фильтрата ухудшается и фильтр отключается в точке  $б'$ .

Неиспользованная ДОЕ  $\Delta e$ , эквивалентная площади треугольника  $б-г-д$ , равна примерно:

$$\Delta e = \frac{1}{2} J_{\text{н.в}} \Delta q_1, \quad (6-5)$$

и, следовательно, степень использования ДОЕ катионита, находящегося в фильтре,  $\eta$  будет равна:

$$\eta = \frac{E_p}{E_p + \Delta e}. \quad (6-6)$$

Так как для случая VI (рис. 6-1) треугольник  $б'-г'-д$  больше треугольника  $б-г-д$ , то естественно, что  $\eta_{\text{VI}} < \eta$ . Таким образом, ухудшение гидродинамической характеристики слоя катионита (местные уплотнения, комкование ионита, засорение распредустройства и т. п.) обуславливает снижение степени использования ДОЕ. В нормально работающем фильтре  $\eta \geq 85\%$ .

Высота работающей зоны  $h_{p,з}$ , м, существенно влияет на значение  $\eta$ . Для сульфогля она может быть определена по формуле [14]

$$h_{p,з} = 4 \cdot 10^{-2} v_k d_k^2 \cdot 2,3 \lg J_{\text{н.в}}, \quad (6-7)$$

где  $d_k$  — диаметр зерна катионита, мм;  $v_k$  — скорость фильтрования, м/ч;  $J_{\text{н.в}}$  — жесткость исходной воды, мг-экв/л.

Если в катионитный фильтр загружено  $h_{kf}$  нонита с обменной емкостью  $e_p$ , то фильтр может умягчить воды,  $\text{м}^3/\text{ч}$ :

$$q_k = \frac{h_{kf} e_p}{T K_{н.в.}} \quad (6-7a)$$

Необходимая площадь фильтрования катионитных фильтров,  $\text{м}$ , определяется выражением

$$F_k = \frac{24 Q_{б.к}}{v_k (24 - n_k t_k)}, \quad (6-8)$$

где  $Q_{б.к}$  — производительность установки по исходной воде (брутто),  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $n_k$  — количество регенераций в сутки;  $t_k$  — время простоя фильтров в регенерации, ч;  $v_k$  — скорость фильтрования,  $\text{м}/\text{ч}$ .

В свою очередь

$$\left. \begin{aligned} Q_{б.к} &= Q_{н.к} + q_{с.н} \\ n_k &= \frac{24}{T + t_k} \end{aligned} \right\} \quad (6-9)$$

где  $Q_{н.к}$  — производительность установки по обработанной воде (нетто),  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $q_{с.н}$  — расход воды на регенерацию фильтров,  $\text{м}^3/\text{ч}$ .

Количество регенераций может быть определено и другим способом, а именно:

$$n_k = \frac{24 K_{н.в} Q_{б.к}}{w_k e_p}, \quad (6-10)$$

где  $w_k$  — количество загруженного в фильтры катионита,  $\text{м}^3$ .

Необходимое количество работающих фильтров  $m_k$ , зная  $F_k$ , можно найти по формуле

$$m_k = \frac{F_k}{0,785 d^2} = \frac{Q_{б.к} K}{v_k \cdot 0,785 d^2} = \frac{Q_{б.к} K}{q_k}, \quad (6-11)$$

где  $q_k$  — производительность одного фильтра,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$$K = \frac{24}{24 - n_k t_k}.$$

Устанавливаемое количество фильтров  $m_{к.у}$  будет больше  $m_k$  (при  $K=1$ ):

$$m_{к.у} = m_k + x + 1, \quad (6-12)$$

где  $x$  — количество фильтров, равное числу регенерируемых; 1 — дополнительный фильтр, устанавливаемый для замены выводимого в ремонт.



Значение  $x$  может быть определено по формуле (5-8).

Диаметр устанавливаемых фильтров следует принимать с учетом едничной производительности выбранного типоразмера и из условия  $x=0$ , при котором количество фильтров, находящихся в одновременной регенерации, равно одному. Это условие для практики весьма удобно и желательно. Поэтому, положив его в основу определяем диаметр фильтров по формуле

$$d_k = \sqrt{\frac{F_k t_k}{0,785 (T + t_k)}} \quad (6-13)$$

В этом случае возможное количество устанавливаемых фильтров будет равно:

$$m_{k,y} = m_k + 1, \quad (6-14)$$

где

$$m_k \leq (T + t_k) / t_k \quad (6-15)$$

Для установок с  $m_k \leq 4$  следует пользоваться формулой (6-11).

Расход соли  $g_c$ , кг, на регенерацию одного фильтра определяется по формуле

$$g_c = e_p h_k \gamma_c f \cdot 10^{-3}, \quad (6-16)$$

где  $\gamma_c$  — удельный расход соли, г/г-экв.

Для вод с солесодержанием не более 800 мг/л  $\gamma_c \leq 180$  г/г-эка. Однако, используя протитвоточный способ регенерации, можно существенно снизить  $\gamma_c$ .

Таблица 6-1

Удельный расход воды на собственные нужды ионитов, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, при обработке природных вод

| Наименование ионита                   | $q_1$ | $q_2$ | Общий расход $\Sigma q$ |
|---------------------------------------|-------|-------|-------------------------|
| Аниониты типа АВ-17-8                 | 2,5   | 12    | 14,5                    |
| Сульфуголь для $H_2$                  | 1,1   | 10    | 11,1                    |
| КУ-2 для $H_2$                        | 1,0   | 12    | 13                      |
| Слабоосновные аниониты типа АН-31     | 1,8   | 20    | 21,8                    |
| Сульфуголь для $H_1$                  | 1,5   | 5     | 6,5                     |
| КУ-2 для $H_1$                        | 4     | 6,5   | 10,5                    |
| Сульфуголь для $Na_1$                 | 0,7   | 4,0   | 4,7                     |
| То же для $Na_2$                      | 0,5   | 6     | 6,5                     |
| КУ-2 для $Na_1$                       | 1,7   | 6,0   | 7,7                     |
| То же для $Na_2$                      | 1,1   | 8     | 9,1                     |
| Сульфуголь при «голодной» регенерации | 0,7   | 5     | 5,7                     |

Примечание  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $Na_1$ ,  $Na_2$  — соответственно водородно-катионитные и натрий-катионитные фильтры первой и второй ступени.

Расход воды на приготовление регенерационного раствора соли  $q_1$ ,  $\text{м}^3/\text{м}^3$  катионита, и отмывку катионита от продуктов регенерации  $q_2$  определяется по данным табл. 6-1 [15].

Полный расход воды на регенерацию  $q_0$  будет составлять:

$$q_0 = q_1 + q_2 + q_3 = \Sigma q + q_3$$

где  $q_3$  — расход воды на азрыхление,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ :

$$q_3 = \frac{v_{\text{азр}}}{60h_k},$$

где  $v_{\text{азр}}$  — скорость взрыхления, м/ч (см. пример 6-6).

Зная  $q_0$ , можно определить и значения собственных нужд натрий-катионитного фильтра в процентах от количества фильтрата

$$q_{\text{с.н}} = \frac{q_0 K_{\text{н.в}}}{h_k e_p f} \cdot 100. \quad (6-17)$$

#### ПРИМЕРЫ

6-1. Высота работающей зоны определяется выражением (6-7), а степень использования ионита — (6-6). Определить допустимую скорость фильтрования умягчаемой воды при изменении ее жесткости от 2 до 15 мг-экв/л, используя указанные зависимости.

Решение. Примем для расчета скорость фильтрования 5, 10,

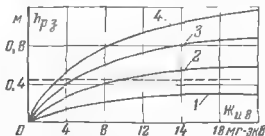


Рис. 6-2. Зависимость высоты работающей зоны для сульфогеля от жесткости обрабатываемой воды при разных скоростях фильтрования.

1 — 5; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20 м/ч.

15 и 20 м/ч и  $d_k = 0,7$  мм (для сульфогеля). По уравнению (6-7) определим высоту зоны полного обмена для разных значений жесткости исходной воды и по результатам расчета строим график, приведенный на рис. 6-2.

При  $\eta \geq 90\%$   $\Delta e_i \leq 10\%$ . Из этих данных можно найти наибольшую высоту зоны ионного обмена, используя уравнение (6-6), а также равенства  $E_p = h_k / e_p$ ;  $\Delta e_i = 0,5 h_{p.z} / e_p$ . Подставив их в уравнение (6-6) и решив относительно  $h_{p.z}$  при  $h_k = 2,5$  м, получим  $h_{p.z} \approx 450$  мм.

Пунктирная линия на рис. 6-2 отсекает область допустимых для сульфогеля скоростей, при которых  $\eta \approx 90\%$ , и при условии удовлетворительной гидродинамики фильтрующего слоя. Для катионита КУ-2 соотношение будет другим. Данные рис. 6-2 являются примерными. Важный вывод состоит в том, что, увеличивая скорость фильтрования при высоких значениях  $Ж_{н.в.}$ , следует ожидать повы-

шения жесткости фильтрата и более раннего, не пропорционального увеличению  $J_{\text{м.в.}}$ , отключения фильтра на регенерацию за счет увеличения  $h_{p.2}$ .

6-2. Проектируется ионий-катионитная установка производительностью 600 м<sup>3</sup>/ч для умягчения воды следующего состава: жесткость общая 5,2 мг-экв/л; щелочность 2,8 мг-экв/л; соледержание 735 мг/л. Остаточная жесткость умягченной воды должна быть не более 5 мкг-экв/л. Умягченная вода поступает на нужды технологических цехов предприятия. Определить основные технологические показатели установки: число катионитных фильтров при  $t_k=1,8$  ч [по уравнению (6-8)], их производительность, расход поваренной соли, схему установки.

Решение. В качестве ионообменного материала принимаем сульфоголь с  $c_p=300$  г-экв/м<sup>3</sup>. Примем скорость фильтрования равной 15 м/ч, а высоту слоя катионита 2,5 м. Тогда  $T$  по уравнению (6-4) будет равна:

$$T = \frac{300 \cdot 2,5}{15 \cdot 5,2} = 9,6 \text{ ч};$$

$n_k=24/(9,6+1,8)=2,1$ , где 1,8 — время простоя фильтра в режиме регенерации,

$$F_k = \frac{24 \cdot 600}{15(24 - 2,1 \cdot 1,8)} \approx 47 \text{ м}^2.$$

Количество фильтров  $m_k$  принимаем равным:

$$m_k = (9,6 + 1,8)/1,8 = 6,4.$$

Предусматриваем к установке семь фильтров и один резервный. Тогда производительность каждого фильтра составит 600/7=86 м<sup>3</sup>/ч. Принимаем фильтры диаметром 3 м и площадью сечения 7,1 м<sup>2</sup>. Фактическая суммарная поверхность работающих фильтров составит 49,5 м<sup>2</sup>, а скорость фильтрования 600/49,5=12,1 м/ч. межрегенерационный период  $T=300 \cdot 2,5/12,1 \cdot 5,2 \approx 12$  ч, что при условии автоматизации работы фильтров вполне приемлемо. В этом случае  $n_k=1,73$ . Принятая скорость фильтрования 15 м/ч согласуется с приведенной на рис. 6-2. График зависимости рабочей зоны от жесткости обрабатываемой воды оказывается полезным при оценке гидравлической характеристики работающего фильтра. Если при данной скорости фильтрования фактическая высота рабочей зоны  $h'_{p.2}$ , м, определяемая по формуле

$$h'_{p.2} = \frac{\Delta q_2 J_{\text{п.п.}}}{J c_p},$$

больше расчетной (при  $\Delta q_1$ , см. рис. 6-1), состояние фильтра неудовлетворительно. Расход соли на одну регенерацию при  $\gamma_c=180$  г/г-экв по уравнению (6-16) составит:  $q_c=300 \cdot 2,5 \cdot 180 \cdot 7,1 \times 10^{-3} = 960$  кг. Месячная потребность в соли будет равна:

$$q'_c = 960 \cdot 10^{-3} \cdot 1,73 \cdot 7 \cdot 30 \approx 350 \text{ т.}$$

Для обеспечения заданной жесткости умягченной воды принимаем двухступенчатое Na-катионирование. В этом случае лучше всего применить ступенчато-противоточные фильтры, приведенные на рис. 6-3, состоящие из двух сосудов, представляющих одно целое и имеющих общий фронт трубопроводов. В данном случае диаметр

большого сосуда гринят 3 м, малого 2 м. Примерно пятая часть нонита находится в фильтре 2. Регенерация проходит следующим образом. Весь раствор соли, рассчитанный на оба фильтра, пропускается сверху вниз вначале через сосуд 2, затем 1 (см. рис 6-3,а). Отмывка производится по схеме рис. 6-3,б, предусматривающей отмывку ступени 2 умягченной водой. Умягчение же происходит по схеме рис. 6-3,в: в первой ступени прямоток, во второй — противоток. При этом в ступени 2 скорость фильтрования составляет не менее 30 м/ч. При таких скоростях слой катионита поднимается вверх и надежно прижимается к верхнему распределительному

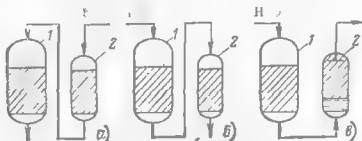


Рис. 6-3. Ступенчато-противоточный фильтр

а — регенерация; б — отмывка, в — ионирование.  
1 — прямоточный фильтр; 2 — противоточный.

устройству. В ступени 1 скорости фильтрования составляют 10—20 м/ч. Такие фильтры требуют удельного расхода реагентов примерно 1,2—1,3 г-экв/г-экв.

6-3. Фильтры в примере 6-2 вместо сульфогля загрузили катионитом КУ-2, имеющим  $e_n=950$  г-экв/м<sup>3</sup>. Определить основные технические параметры катионитной установки.

Решение. Приняв ту же скорость фильтрования, найдем следующее значение  $T$ :

$$T = \frac{950 \cdot 2,5}{15 \cdot 5,2} \approx 30 \text{ ч.}$$

Такое время  $T$  свидетельствует о наличии существенного резерва в производительности. Принимая  $T=12$  ч, найдем допустимую в этом случае скорость фильтрования, которая будет равна 38 м/ч, а предельная производительность установки даже при шести фильтрах  $Q_n=38 \cdot 7,1 \cdot 6 \approx 1600$  м<sup>3</sup>/ч. Следовательно, одним из способов увеличения производительности нонитной части установки без ее расширения является переход на работу с нонитами, обладающими большим ДОЕ.

6-4. Катионитный фильтр диаметром 2,6 м работает со скоростью фильтрования 15 м/ч. Высота слоя сульфогля составляет 2,5 м, обменная емкость его 330 г-экв/м<sup>3</sup>. Определить расчетный расход воды на собственные нужды фильтра  $q_{с.н.}$ , расход соли на регенерацию при  $\gamma_{с.н.}=180$  г/г-экв, межрегенерационный период и часовую производительность фильтра  $q_n$ , если концентрации регенерационного раствора  $C$  равна 6%,  $Ж_n=3,5$  мг-экв/л, простой фильтра в регенерации 2 ч.

Решение. Площадь фильтра 5,3 м<sup>2</sup>.  $T=330 \cdot 2,5 / 3,5 \cdot 15 \approx 15,7$  ч. Расход соли на регенерацию  $q_{с.н.}=330 \cdot 2,5 / 180 \cdot 5,3 \cdot 10^{-3} \approx 800$  кг, часовая производительность фильтра  $q_n=15 \cdot 5,3 \approx 80$  м<sup>3</sup>/ч.

Расход воды на приготовление соли

$$q_1 = \frac{q_c}{10pC} = \frac{800}{10 \cdot 1,04 \cdot 6} = 12,8 \text{ м}^3.$$

Расход воды на отмывку фальтра

$$q_2 = \frac{v_{от} t_{от}}{60} = \frac{10 \cdot 5,3 \cdot 50}{60} = 44 \text{ м}^3.$$

Расход воды на взрыхление

$$q_3 = \frac{v_{вз} t_{вз}}{60} = \frac{12 \cdot 5,3 \cdot 15}{60} \approx 16 \text{ м}^3.$$

Общий расход на собственные нужды фильтра:

$$q_0 = 12,8 + 44 + 16 = 72,8 \text{ м}^3$$

$$q'_{с.н} = \frac{72,8}{80 \cdot 15,7} \cdot 100 = 6,1\%.$$

По табл. 6-1 собственные нужды фильтра для  $\text{Na}_1$  составят  $q_{с.н} = 4,7 \cdot 5,3 \cdot 2,5 = 62,5 \text{ м}^3$ , или 5,2%. Для сульфогля при расчетах можно принимать скорость отмывки  $v_{от} = 8 \div 12 \text{ м/ч}$ , взрыхления  $v_{вз} = 10 \div 15 \text{ м/ч}$ , время отмывки  $t_{от} = 40 \div 60 \text{ мин}$ , взрыхления  $t_{вз} = 12 \div 15 \text{ мин}$ .

#### задачи

6-1. Для фильтров диаметром 1; 1,4; 2; 2,6; 3 м определить количество воды, умигчаемое фильтром каждого размера за межрегенерационный период для следующих условий:  $h_k = 1,1d$  и жесткость исходной воды  $J_{к.в} = e_p \times 10^{-2} \text{ мг-экв/л}$  ( $e_p = 320 \text{ г-экв/м}^3$ ).

6-2. По условиям предыдущей задачи определить количество соли, расходуемой на одну регенерацию фильтра каждого размера, если  $J_{к.в} = 3 \text{ мг-экв/л}$  и удельный расход соли 2,8 г-экв/г-экв.

6-3. Количество поваренной соли, необходимое для регенерации, нередко задается в килограммах на 1  $\text{м}^3$  загруженного в фильтр катионита. Используя данные задач 6-1 и 6-2, определить удельный расход соли,  $\text{кг/м}^3$ , для фильтров каждого размера.

Ответ: 60,5  $\text{кг/м}^3$ .

6-4. Дать объяснение, почему по условиям предыдущей задачи расход соли на регенерацию для разных фильтров имеет одно и то же значение.

6-5. Определить теоретический расход соли и кислоты,  $\text{кг/м}^3$ , для сульфогля и КУ-2 ( $e_p = 950 \text{ г-экв/м}^3$  при

Na-катионировании и 650 г-экв/м<sup>3</sup> при H-катионировании).

6-6. Натрий-катионитный фильтр диаметром 2 м и с высотой слоя сульфогля 2,5 м умягчил за межрегенерационный период 785 м<sup>3</sup> воды с общей жесткостью 3 мг-экв/л. Определить количество поглощенных катионов в килограммах и в процентах массы загруженного в фильтр сульфогля, если эквивалентное отношение Ca/Mg для исходной воды равно двум, а насыпная плотность влажного катионита 0,42 т/м<sup>3</sup>.

Ответ: (Ca) = 31,4 кг или 0,96%;  
(Mg) = 9,4 кг или 0,3%.

6-7. По условиям предыдущей задачи определить удельную обменную емкость катионита, г-экв/л.

6-8. Катионит с обменной емкостью 320 г-экв/м<sup>3</sup> загружен в фильтр диаметром 3 м, который за межрегенерационный период умягчил 1104 м<sup>3</sup> воды общей жесткостью 5 мг-экв/л. При последующей регенерации поглощенные фильтром ионы Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> были удалены из фильтра отмывной водой. Определить высоту слоя катионита и жесткость отмывной воды в предположении, что все ионы Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> перешли в отмывную воду и равномерно распределились в ее объеме. Скорость отмывки 7 м/ч, длительность ее 40 мин.

Ответ:  $h_k = 2,43$  м;  $J_k = 166$  мг-экв/л.

6-9. На регенерацию натрий-катионитного фильтра диаметром 2,6 м с высотой слоя 2,5 м было израсходовано 840 кг NaCl (100%-ный). Сколько килограммов из этого количества будет использовано, если обменную емкость катионита принять равной 350 г-экв/м<sup>3</sup>?

Ответ: 254 кг.

6-10. В результате испытания двух катионитных фильтров были получены кривые истощения, приведенные на рис. 6-4. Какой из фильтров нуждается в ревизии?

6-11. Катионитный фильтр, схема которого изображена на рис. 6-5, после регенерации был включен в работу при жесткости умягченной воды 15 мг-экв/л. Однако обратная через некоторое время из крана 3 проба показала, что жесткость увеличилась до 100 мг-экв/л. Причинами такого преждевременного повышения жесткости умягченной воды могут быть: а) неудовлетворительная гидродинамическая характеристика слоя катионита или сборно-распределительного устройства, что

приводит к преимущественному местному фильтрованию и преждевременному истощению в этом месте катионита (рис. 6-4,б); б) пропуск задвижки 1 на линии отмывочной воды; в) пропуск задвижки 2 на линии раствора соли. Каким образом можно определить истинную причину повышения жесткости умягченной воды?

6-12. Считая, что причиной повышения жесткости умягченной воды в предыдущей задаче является пропуск

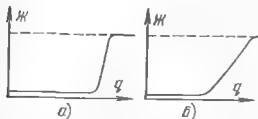


Рис. 6-4. Кривые истощения ионита в фильтре (к задаче 6-10).

а — удовлетворительно работающий фильтр, б — фильтр с неудовлетворительной гидродинамикой.

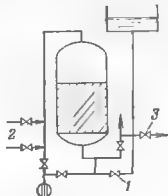


Рис. 6-5. Схема катионитного фильтра (к задаче 6-11).

1, 2 — задвижки соответственно на отмывочной линии и линии раствора, 3 — отбор пробы.

задвижки 1, определить количество отмывочной воды, л/ч, поступающей из бака в линию умягченной воды. При расчете принять жесткость отмывочной воды 130 мг-экв/л, скорость фильтрования 10 м/ч, диаметр фильтра 3 м

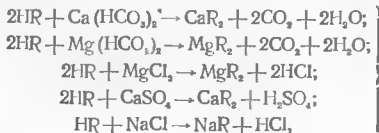
Ответ: 46,5 л/ч.

6-13. Производительность катионитного фильтра диаметром  $d$ , м, равна  $q$ , м<sup>3</sup>/ч. Определить межрегенерационный период  $T$ , ч, если жесткость умягчаемой воды составляет  $Ж_{п.в.}$ , мг-экв/л; высота слоя катионита  $h$ , м; его обменная емкость  $e_p$ , г-экв/м<sup>3</sup>.

## 6-2. ВОДОРОД-КАТИОНИРОВАНИЕ

Процесс водород-катионирования занимает весьма важное место в технологии обработки воды. Он позволяет разрушить анион  $\text{HCO}_3^-$  и удалить из воды значительную часть  $\text{CO}_2$  в цикле водообрабатывающей установки. Благодаря ему становится возможным более или

менее полно удалять из обрабатываемой воды растворенные ионы и получать обессоленную воду. При водород-катионировании катионит «заряжают» ионом водорода путем регенерации его кислотой. При последующем фильтровании через него воды в слое катионита протекают реакции:



в результате которых катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  обрабатываемой воды заменяются водородом. Если катионит

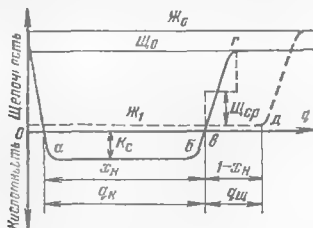


Рис. 6-6. График работы водород-катионного фильтра.

отрегенерировать недостаточным количеством кислоты, то могут произойти только первые две реакции, ведущие к разрушению щелочного иона  $\text{HCO}_3^-$ . Такой процесс, именуемый «голодной регенерацией» или «щелочным Н-катионированием», в действительности и используется для понижения щелочности исходной воды. При достаточном количестве кислоты все катионы заменяются водородом, вода делается кислой, непригодной для питания паровых котлов. Поэтому водород-катионирование обычно применяется совместно с натрий-катионированием или анионированием в обессоливающих установках.



При полной регенерации катионита кислотой работа водородного фильтра первой ступени будет характеризоваться примерным графиком рис. 6-б. В момент включения фильтра в работу в точке *а* кислотность фильтра становится равной

$$K_c = C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{NO}_3^-}$$

В точке *б* значение  $K_c$  уменьшается, что свидетельствует о недостатке в катионите иона водорода. В точке *в*  $K_c = 0$  и начинается вытеснение из фильтра ионов  $\text{Na}^+$ . Однако жесткость фильтрата по-прежнему остается в норме и низкой. От точки *в* до *г* происходит увеличение щелочности воды до исходного значения  $\text{Щ}_0$ . Выработанное за этот период количество воды характеризуется некоторым значением средней щелочности  $\text{Щ}_{\text{ср}}$ . Если продолжать эксплуатацию фильтра дальше, то в точке *д* жесткость фильтрата начнет увеличиваться. Это означает, что почти все катионы  $\text{Na}^+$  из катионита вытеснены и в фильтрат начинает вытесняться магний. В нормальном случае при полном водород-катионировании фильтр выключают на регенерацию в точке *б*, так как целью работы фильтра в этом случае является полная замена всех катионов обрабатываемой воды ионами водорода.

При работе водород-катионитного фильтра в режиме «голодной регенерации» результат катионирования будет иным. На рис. 6-7 изображены схематично в разрезе два фильтра, один из которых (рис. 6-7,б) отрегенирован недостаточным («голодным») количеством кислоты. Ввиду этого в нем появляются как бы два слоя: водород-катионита высотой  $h_K$  и неотрегенированного кальций-магний-катионита высотой  $h_{\text{Ca}}$ . В водородном слое происходит поглощение всех катионов

$$K_T = K_{\text{н.в}} + C_{\text{Na}^+} = K_c + \text{Щ}_{\text{н.в}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{NO}_3^-} + C_{\text{HCO}_3^-}$$

где  $K_T$  — сумма катионов.

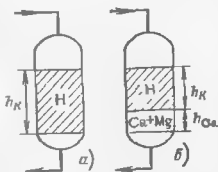


Рис. 6-7. Н-катионитный фильтр при нормальной (а) и «голодной» (б) регенерации

Взамен их появляются катионы водорода, но уже в меньшем количестве, чем  $K_T$ , так как часть ионов  $H^+$  расходуется на нейтрализацию ионов  $HCO_3^-$ :



Количество таких ионов  $H^+$  равно  $\Delta \Sigma = \Sigma_{н.в} - \Sigma_{ост}$ , мг-экв/л, где  $\Sigma_{ост}$  — средняя щелочность обработанной воды.

Следовательно, ионов водорода возникает

$$\Sigma H^+ = K_c + \Sigma_{ост} - C_{SO_4^{2-}} - C_{Cl^-} - C_{NO_3^-} + \Sigma_{ост} \quad (6-18)$$

В слое  $h_{Ca}$  они обмениваются на  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  и, таким образом,

$$q'_K (K_c + \Sigma_{ост}) = f h_{Ca} e_p^H,$$

откуда

$$q'_K = \frac{f h_{Ca} e_p^H}{K_c + \Sigma_{ост}}, \quad (6-19)$$

где  $q'_K$  — количество обработанной за фильтроцикл воды,  $m^3$ ;  $e_p^H$  — средняя обменная емкость катионита по водороду, г-экв/ $m^3$ .

С другой стороны, условный водородный слой катионита  $h_H$  должен также обработать  $q'_H$ ,  $m^3$  воды, т. е.

$$q'_H (K_c + \Sigma_{н.в}) = h_H f e_{cp}$$

и

$$q'_H = \frac{h_H f e_{cp}}{K_c + \Sigma_{н.в}}, \quad (6-20)$$

где  $e_{cp}$  — средняя обменная емкость по  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$

Приравняв уравнения (6-19) и (6-20) и решив равенство относительно  $h_H$ , найдем

$$h_H = \frac{K_c + \Sigma_{н.в}}{K_c + \Sigma_{ост}} h_{Ca} = \frac{\beta_1 (K_c + \Sigma_{н.в}) h_v}{\beta_1 (K_c + \Sigma_{н.в}) + (K_c + \Sigma_{ост})} \quad (6-21)$$

при подстановке  $h_{Ca} = h_0 - h_H$  и  $\beta_1 = e_p^H / e_{cp}$ . Зная  $h_H$ , можно найти необходимое для регенерации количество кислоты, кг.

$$q_{кис} = \alpha h_H f e_p \gamma_k \cdot 10^{-3}, \quad (6-22)$$

где  $\alpha$  — корректирующий коэффициент, определяемый экспериментально;  $\gamma_k$  — удельный расход кислоты, принимается 49 г/г-экв.

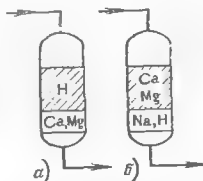
Водород-катионирование (не «голодный» режим) применяется обычно в сочетании с натрий-катионированием. В этом случае кислая вода водород-катионитных фильтров нейтрализуется щелочной водой Na-катионитных фильтров.

#### ПРИМЕР

6-5. Определить количество кислой воды  $q_k$ , м<sup>3</sup>, выдаваемое II-катионитным фильтром за фильтроцикл, если количество исходной воды характеризуется следующими данными: концентрация, мг-экв/л, натрия  $C_{Na}$ , кальция  $C_{Ca}$  (условно считаем всю жесткость кальциевой, что в данном случае можно допустить).

Рис. 6-8. Примерная схема расположения катионов в слое катионита.

а — после «голодной» регенерации, б — отработавшего.



Решение. Принимаем, что фильтр отключается в точке б (см рис 6-6). В этот момент слой катионита можно изобразить как бы состоящим из двух слоев (рис. 6-8): верхнего основного, истощенного кальцием и магнием, и нижнего, содержащего в основном катионы натрия и водорода. Снижение кислотности наступает в момент вытеснения натрия в фильтрат. Таким образом, количество полученной кислой воды определяется равенством

$$q_k C_{Na} + q_k C_{Ca} = h_{Na} e_p^{Na} f \sigma + h_{Ca} f e_p^{Ca} \quad (6-23)$$

откуда

$$q_k = \frac{h_{Na} f e_p^{Na} \sigma + h_{Ca} f e_p^{Ca}}{C_{Na} + C_{Ca}}, \quad (6-24)$$

где  $h_{Na}$ ,  $h_{Ca}$  — высота слоя катионита, истощенного натрием и (условно) кальцием, м;  $e_p^{Na}$ ,  $e_p^{Ca}$  — обменная емкость катионита по натрию и кальцию, г-экв/м<sup>3</sup>;  $f$  — площадь сечения фильтра, м<sup>2</sup>;  $\sigma$  — доля слоя  $h_{Na}$ , истощенного натрием (0,5–0,6).

Из уравнения (6-23) можно получить

$$\frac{h_{Na} e_p^{Na} f \sigma}{h_{Ca} e_p^{Ca} f} = \frac{C_{Na}}{C_{Ca}}$$

или

$$h_{Na} = \frac{C_{Na}}{C_{Ca}\beta\sigma} h_{Ca} = \frac{B}{\beta\sigma} h_{Ca},$$

или

$$B = C_{Na}/C_{Ca}; \beta = e_p^{Na}/e_p^{Ca}; h_0 = h_{Na} + h_{Ca}.$$

Заменяя  $h_{Na}$  в уравнении (6-24) этим выражением, а также подставив  $h_{Ca} = \beta\sigma h_0/(B + \beta\sigma)$ , после упрощений получим:

$$q_k = \frac{\beta(B + 1)\sigma}{B + \beta\sigma} \frac{e_p^{Ca} h_0}{(C_{Na} + C_{Ca})}. \quad (6-25)$$

6-6. Как следует из уравнения (6-25), количество кислой воды, выдаваемой фильтром, существенно зависит от концентрации натрия в обрабатываемой воде и типа катионита (сульфоуголь, КУ-2). Определить значение коэффициента

$$B = \frac{\beta(B + 1)\sigma}{B + \beta\sigma} \quad (6-26)$$

при  $B=0; 0,3; 0,5$  и  $1$ ,  $\beta=0,6$  (сульфоуголь) и  $1$  (КУ-2),  $\sigma=0,5$ .

Решение. Подставив эти данные в уравнение (6-26), получим для сульфоугля.  $B=1,0; 0,65; 0,56$

6-7. Определить количество кислой воды, которое выдаст за межрегенерационный период Н-катионитный фильтр диаметром  $2,0$  м с высотой слоя катионита  $2,5$  м при обработке воды следующего состава, мг-экв/л: жесткость  $3,3$ ; щелочность  $2,0$ ;

$$C_{Na+} = 1,3; e_p^{Ca} = 260 \text{ г-экв/м}^3 \text{ для сульфоугля};$$

$$e_p^{Ca} = 650 \text{ г-экв/м}^3 \text{ для КУ-2}.$$

Решение. Подставив эти значения в уравнение (6-25), получим:

для сульфоугля

$$q_k = \frac{0,3 \cdot 1,4}{0,7} \cdot \frac{260 \cdot 3,14 \cdot 2,5}{4,6} = 264 \text{ м}^3;$$

для КУ-2

$$q_k = \frac{1,4 \cdot 0,5}{1,3} \cdot \frac{650 \cdot 3,14 \cdot 2,5}{4,6} = 600 \text{ м}^3.$$

При скорости фильтрования обрабатываемой воды  $10$  и  $15$  м/ч межрегенерационный период сульфоугольного фильтра составит соответственно  $8,4$  и  $5,6$  ч, при использовании катионита КУ-2  $19,0$  и  $12,8$  ч.

Таким образом, для воды данного качества скорость фильтрования при сульфоугле допустима не более  $10$  м/ч, при замене его КУ-2 ее можно увеличить до  $20$  м/ч.

6-14. При отмывке Н-катионитного фильтра I ступени от продуктов регенерации пошла мутноватая вода с выпавшим каким-то белым осадком. Оператор сообщил, что все режимные параметры при регенерации выдержаны в соответствии с инструкцией, в частности, концентрация регенерационного раствора кислоты по ареометру не превышала 1,5%. Требуется ответить, что это за осадок, появившийся в отобранной пробе отмывной воды, и почему он появился? Что необходимо еще знать для того, чтобы правильно поставить «диагноз» этому случаю?

6-15. Сульфоугольный Н-катионитный фильтр I ступени диаметром 3 м регенерируется противотоком снизу вверх серной кислотой концентрацией 1,5%. Высота слоя сульфоугля 2,5 м. Продукты регенерации отводятся через средний дренаж, расположенный в слое сульфоугля на глубине 150 мм от верхнего уровня слоя. Имеется предположение, что гидродинамическая характеристика загрузки не совсем удовлетворительна и часть раствора кислоты не используется. Как можно проверить это предположение качественно?

6-16. Регенерация Н-катионитного фильтра в задаче 6-15 противотоком производится со скоростью 9 м/ч. Через сколько времени с момента подачи регенерационного раствора в фильтр кислота может быть обнаружена на выходе этого раствора из фильтра при условии, что векторы скорости раствора по горизонтальному сечению одинаковы?

Ответ: 20 мин.

#### 5.1. СХЕМЫ КАТИОНИТНЫХ УСТАНОВОК

Наиболее часто катионитные установки используются для умягчения воды, предназначенной для нужд различных потребителей. Оно производится обычно с предварительной подготовкой обрабатываемой воды, т. е. перед катионированием ее коагулируют для удаления коллоидных загрязнений, известкуют для разрушения иона  $\text{HCO}_3^-$ , или эти процессы применяют совместно. При использовании воды питьевого качества предварительную подготовку воды, как правило, не производят.

На практике широкое распространение получили следующие схемы На-катионитных установок: непосред-

ственное Na-катионирование (рис. 6-9,а), фильтрование — Na-катионирование (рис. 6-9,б), коагуляция — фильтрование Na-катионирование (рис. 6-9,в). Если ввести буквенные обозначения процессов и фильтров: коагуляция — К, известкование — И, флокуляция — П, фильтр осветлительный (механический) — М, Na-катионитный I и II ступеней соответственно  $\text{Na}_1$  и  $\text{Na}_2$ , Н-

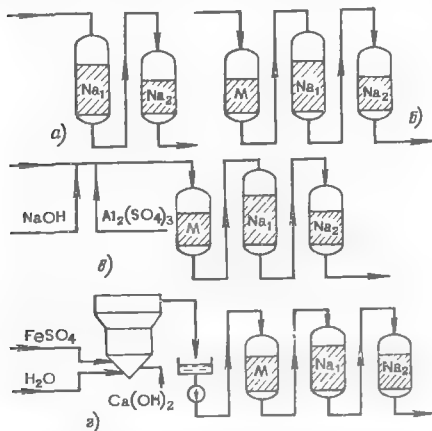


Рис 6-9 Схемы натрий-катионитных установок

катионитный фильтр соответственно  $\text{H}_1$  и  $\text{H}_2$ , то приведенные на рис. 6-9 схемы можно изобразить так:

а)  $\text{Na}_1$  или  $\text{Na}_1\text{-Na}_2$ ; б) М- $\text{Na}_1\text{-Na}_2$ ; в) К-М- $\text{Na}_1\text{-Na}_2$ ; г) И-К-Б-М- $\text{Na}_1\text{-Na}_2$  (Б — бак). Схемы рис. 6-9,а, б и в нередко называются прямоточными, поскольку обрабатываемая вода без разрыва потока проходит всю технологическую цепочку аппаратов.

Как следует из реакций (6-1), Na-катионирование не изменяет щелочность обработанной воды. Следовательно, оно может быть применено только в тех случаях,

когда отсутствуют ограничения по значению щелочности котловой воды  $Щ_{кв}$  при данном значении добавка в питательную систему котла химически обработанной воды  $\alpha_x$ , %, и допустимой продувки  $p_n$ , %. Это условие выражается следующим соотношением:

$$Щ_{н.в} < \frac{p_n}{100 + p_n} \frac{Щ_{к.в.}}{\alpha_x} \cdot 100, \quad (6-27)$$

где  $Щ_{н.в}$  — щелочность исходной воды перед катионитными фильтрами.

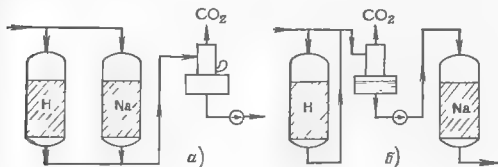


Рис. 6-10 Схемы H-Na-катионитных установок

Если же значение  $Щ_{н.в}$  больше правой части равенства (6-27), то в этом случае стремятся известными способами увеличить предельное значение  $Щ_{н.в}$  или уменьшить  $\alpha_x$ . При отсутствии таких возможностей неизбежным оказывается применение так называемых декарбонизационных схем, позволяющих снизить щелочность исходной воды. К таким схемам относятся, кроме схемы рис. 6-9, также схемы, изображенные на рис. 6-10: параллельного (а) и последовательного (б) H-Na-катионирования. Количество H- и Na-катионитных фильтров в этих схемах определяется долей кислой  $y$  или щелочной  $x$  воды, получающейся при обработке данного качества исходной воды. Значения их, %, находятся из следующих соотношений:

$$\left. \begin{aligned} y &= \frac{Щ_{н.в} - Щ_{ост}}{Щ_{н.в} + K_c} \cdot 100; \\ x &= \frac{K_c + Щ_{ост}}{Щ_{н.в} + K_c} \cdot 100, \end{aligned} \right\} \quad (6-28)$$

где  $K_c$  — кислотность воды, равная  $\Sigma(C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{NO}_3^-})$ ;  $\text{Щ}_{\text{ост}}$  — остаточная щелочность;  $\text{Щ}_{\text{п.в}}$  — общая щелочность перед фильтрами.

#### ПРИМЕРЫ

6-7. Добавка умягченной воды в питательную систему котлов составляет 15%. Предельные значения показателей качества котловой воды барабанных котлов без ступенчатого испарения следующие: сухой остаток 750 мг/кг, щелочность 10 мг-экв/кг, продувка 4%. Можно ли рекомендовать к установке схему рис. 6-9,а, если исходная вода, взятая из городского водопровода, имеет сухой остаток 130 мг/кг и щелочность 2 мг-экв/кг.

Решение Исходя из качества котловой воды питательная вода должна иметь сухой остаток

$$S_{\text{п.в}} = \frac{P_{\text{п}}}{100 + P_{\text{п}}} S_{\text{к.в}} = \frac{4}{104} \cdot 750 = 28,8 \text{ мг/кг};$$

щелочность

$$\text{Щ}_{\text{п.в}} = \frac{1}{104} \cdot 10 = 0,096 \text{ мг-экв/кг}.$$

В действительности, если принимать, что качество катионированной воды не отличается от исходной (на самом деле при Na-катионировании сухой остаток несколько уменьшается), качество питательной воды будет примерно равно:  $S_{\text{п.в}} = 0,15 \cdot 130 = 19,5$  мг/кг;  $\text{Щ}_{\text{п.в}} = 0,15 \cdot 2 = 0,3$  мг-экв/кг. Поскольку продувка при этом не увеличивается, рассматриваемая схема является приемлемой. К тому же выводу можно прийти, используя формулу (6-27):

$$\text{Щ}_{\text{п.в}} = 2 < \frac{4 \cdot 10 \cdot 100}{104 \cdot 15} = 2,56 \text{ мг-экв/кг}.$$

Однако, рекомендуя эту схему к внедрению, следует учесть повышенную концентрацию  $\text{CO}_2$  в паре, что может привести к углекислотной коррозии теплообменников, калориферов и другой паропользующей аппаратуры, обратных конденсаторов и наноса в котлы продуктов коррозии. По тому должны быть предусмотрены специальные меры, устраняющие этот недостаток (аминирование, удаление  $\text{CO}_2$  из паропользующей аппаратуры, закрытые системы сбора конденсата и др.). Это замечание относится также и к схемам рис. 6-9,б и в.

6-8. Просктируется промышленная котельная с барабанными котлами давлением 4,0 МПа, показатели водно-химического режима которых не должны превышать следующих значений:  $S_{\text{к.в}} = 3000$  мг/кг;  $\text{Щ}_{\text{к.в}} = 15$  мг-экв/кг;  $p_{\text{п}} = 3\%$ . Пар перегретый. Исходная вода, забираемая из реки, имеет следующее качество, мг-экв/кг:  $\text{Щ}_{\text{п.в}} = 3,3$ ;  $C_{\text{Ca}^{2+}} = 3,5$ ;  $C_{\text{Mg}^{2+}} = 1,3$ ;  $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,0$ ;  $C_{\text{Cl}^-} = 0,3$ ;  $S_{\text{п.в}} = 350$  мг/кг. Взвешенные вещества 45, я в па одковый период (3 мес/год) 120—150 мг/кг. Добавка химически очищенной воды 150



в питательную систему котлов достигает 23%. Требуется выбрать схему водоподготовительной установки.

Решение. Вначале проверим возможность использования Na-катионитных схем (см рис. 6-9, а—в). По уравнению (6-27) для  $S_{\text{к.в}}$  и  $Щ_{\text{к.в}}$  имеем:

$$S_{\text{к.в}} = 350 < \frac{3 \cdot 100 \cdot 3000}{103 \cdot 23} = 390 \text{ мг/кг};$$

$$Щ_{\text{к.в}} = 3,3 > \frac{3 \cdot 100 \cdot 15}{103 \cdot 23} = 1,92 \text{ мг-экв/кг}.$$

По сухому остатку эти схемы «проходят», по щелочности — нет. Следовательно, необходима схема, способная снизить щелочность исходной воды по крайней мере до 1,92 мг-экв/кг и меньше.

Для рассмотрения могут быть взяты следующие схемы:

- а) параллельное H-Na-катионирование (К-М-H-Na<sub>1</sub>-Д<sub>г</sub>-Б-Na<sub>2</sub>);
- б) известкование — Na-катионирование (И-К-Б-М-Na<sub>1</sub>-Na<sub>2</sub>);
- в) подкисление  $P_{\text{дм}}$  исходной воды — дегазация Д<sub>г</sub> — Na-катионирование (К-М- $P_{\text{дм}}$ -Д<sub>г</sub>-Б-Na<sub>1</sub>-Na<sub>2</sub>);
- г) коагуляция — Na-катионирование — подкисление — дегазация (К-М-Na<sub>1</sub>-Na<sub>2</sub>- $P_{\text{кд}}$ -Д<sub>г</sub>-Б).

В скобках в условном написании приведены развернутые схемы. В схемах рис. 6-9, а, в и г щелочной ион  $\text{HCO}_3^-$  разрушается кислотой



с удалением  $\text{CO}_2$  в дегазаторе

Однако схема рис. 6-9, а отличается от схемы рис. 6-9, в и г. Она позволяет заметно снизить сухой остаток обработанной воды, в то время как в схемах рис. 6-9, в и г он увеличивается. Но схемы рис. 6-9, в и г для своего осуществления не требуют H-катионитных фильтров, что устраняет кислые сточные воды и другие проблемы, связанные с получением кислой воды. Подкисление обрабатываемой воды должно проводиться с использованием автоматических схем управления этим процессом. Сравнивая схемы рис. 6-9, в и г, предпочтение следует отдать схеме рис. 6-9, в, в которой процесс обработки замыкается Na-катионитными фильтрами. Это исключает возможность подачи в котлы кислой воды даже в случае неисправности узла подкисления и передозировки кислоты. Несущественный, правда, недостаток (по сравнению со схемой рис. 6-9, г) схемы рис. 6-9, в состоит в том, что свободная  $\text{CO}_2$  после дегазатора будет в катионитных фильтрах превращаться в  $\text{HCO}_3^-$ , повышая щелочность обработанной воды и снижая полезную обменную емкость катионита.

Посмотрим, не вызовет ли использование схемы рис. 6-9, в увеличение продуктивности котлов из-за сухого остатка питательной воды. Для этого определим, насколько следует снизить щелочность исходной воды. Принимаем, что в эксплуатационных условиях щелочность котловой воды будет изменяться в пределах 10—15 мг-экв/кг. По уравнению (6-27) найдем, что щелочность обработанной воды должна находиться в этом случае в границах 1,25—1,9 и, следовательно, снижение максимально должно быть произведено на  $3,3 - 1,25 = 2,0$  мг-экв/кг. Бикарбонаты кальция и магния входят в сухой остаток исходной воды в виде  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . При подкислении они переходят в сульфаты  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ . Следовательно, сухой остаток увеличится на 18 мг/кг на каждый эквивалент снижения

неточности, т. е. в данном случае на 36 мг/кг. Тогда сухой остаток обработанной воды с учетом увеличения его в цикле На-катионирования превышает допустимый, равный 390 мг/кг. Таким образом, схемы рис. 6-9,а и г не удовлетворяют поставленным требованиям.

Остается оценить схемы рис. 6-9,а и б. Поскольку обе они позволяют снизить щелочность, то целесообразно это снижение приводить не до 1,25—1,9 мг-экв/кг, как указано выше, а до технологически возможного минимума. Понижение щелочности котловой воды в этом случае может быть вполне допущено и даже желательно. Схема рис. 6-9,а обеспечивает остаточную щелочность 0,4—0,5, схема рис. 6-9,б 0,6—1,0 мг-экв/кг. Слабыми местами схемы рис. 6-9,а являются предочистка, т. е. коагуляция на механических фильтрах, и осветление воды. Длительность фильтроцикла может быть определена по формуле (5-5). Для данного случая принимаем  $v_0 = 5$  м/ч,  $h_0 = 1,0$  м,  $C_0 = 172$  мг/кг [среднее значение для паводкового периода с учетом 0,7 мг-экв/кг  $Al(OH)_3$ ]. Тогда  $T_0 = 4,7$  ч, что недопустимо мало, желательно не менее 8 ч. Учитывая это обстоятельство, целесообразно принять для осуществления схему рис. 6-9,б. Однако, если в паводковые периоды речную исходную воду можно заменить питьевой, следует остановить выбор на схеме рис. 6-9,а, так как при среднем значении  $C_0 = 82$  мг/кг (с учетом дозы коагулянта)  $T_0 = 10$  ч.

На этом выводе проектные изыскания не следует останавливать. Необходимо рассмотреть пароконденсатный тракт предприятия или цеха, являющегося потребителем пара: характер использования пара (подогрев смешением или через поверхность), загрязнение его продуктами, протяженность конденсатопроводов и другие вопросы — и наметить технические и организационные мероприятия по предотвращению углекислотной и кислородной коррозии теплообменной аппаратуры и обратных конденсатопроводов.

Доля кислой воды при схеме рис. 6-9,а будет равна  $Ш_{кв} + K_к = 4,6$ ;  $Ш_{нп} = 3,3$ ;  $K_к = 1,3$ ;  $Ш_{ост} = 0,6$ ;  $y = 58,5\%$ .

Доля щелочной воды  $x = 100 - 58,5 = 41,5\%$ . Количество фильтров определяется по приведенным выше формулам.

#### 6-4. ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ ПО МЕТОДУ ИОННОГО ОБМЕНА ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕССОЛИВАНИЯ

Обессоливание, или деионизация, воды состоит в удалении из воды всех растворенных в ней веществ, т. е. всех катионов (кроме  $H^+$ ) и анионов (кроме  $OH^-$ ). Но прежде чем это сделать, из воды возможно полное удаляют органические вещества, коллоидные и взвешенные вещества. Это выполняется на головной части установки, где происходят коагуляция (К), известкование (И) воды и осветление обрабатываемой воды на осветлительных фильтрах (М), после которых она может быть подана на «цепочку» ионитных фильтров.

Вначале воду направляют на Н-катионитные фильтры первой ступени  $H_1$ , которые удаляют (задерживают) основную массу катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  и др.,

заменяя их катионом  $H^+$ , так что вода после фильтров  $H_1$  является кислой. Часть катионов ( $0,3-0,5$  мг-экв/л) все же «проскакивает» через  $H_1$ , и для полного их удаления за  $H_1$  устанавливают Н-катионитный фильтр второй ступени  $H_2$ . Он может быть расположен непосредственно за  $H_1$ , но нередко он размещается за анионитным фильтром первой ступени  $A_1$ . Фильтры  $H_1$  часто загружаются сульфоглем, а  $H_2$  — КУ-2, но они ( $H_1$ ) могут быть загружены и КУ-2.

Вода после  $H_1$ , содержащая в основном только анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $HCO_3^-$ , направляется на  $A_1$ , загружаемый слабоосновным анионитом АН-31, который и задерживает почти все анионы сильных кислот и пропускает анионы  $HCO_3^-$  и  $HSiO_3^-$ . Для удаления этих анионов после фильтров  $A_1$  устанавливают анионитный фильтр второй ступени  $A_2$ , заполняемый высокоосновным анионитом АВ-17. После  $A_2$  вода оказывается сравнительно глубоко обессоленной. Однако для повышения степеней деионизации в ряде случаев за  $A_2$  располагают фильтры смешанного действия (ФСД), которые удаляют остатки ионов. После ФСД электропроводность воды может достигать  $0,1-0,15$  мкСм/см и меньше.

Проскок ионов в фильтрах при прочих равных условиях тем меньше, чем ниже концентрация их перед фильтром. ФСД представляет собой как бы длинную цепочку  $H_1-A_1-H_2-A_2-H_3-A_3$  и т. д., что обеспечивает глубокую деионизацию воды.

#### СХЕМЫ ОБЕССОЛИВАЮЩИХ УСТАНОВОК

Наиболее простой схемой обессоливающей установки является следующая: К(или ИК)-М- $H_1$ - $H_2$ -Д<sub>г</sub>- $A_2$ . Она используется для энергоустановок с барабанными котлами давлением до  $4-6$  МПа. Более совершенные схемы: ИК(или К)-М- $H_1$ - $A_1$ - $H_2$ -Д<sub>г</sub>- $A_2$  или ИК-М- $H_1$ - $A_1$ -Д<sub>г</sub>- $H_2$ - $A_2$ , пригодные и для барабанных котлов давлением  $10$  МПа и более. Прямоточные котлы, особенно СКД, требуют полного обессоливания. Поэтому в эти схемы вводятся ФСД в качестве третьей ступени: ИК(или К)-М- $H_1$ - $A_1$ - $H_2$ -Д<sub>г</sub>- $A_2$ -ФСД.

Конструктивно описанные и другие схемы обессоливающих установок могут быть выполнены по двум вариантам. По первому однородные фильтры располагаются группами и объединяются входным и выходным

коллекторам, как это указано на рис. 6-11, а — коллекторный вариант («гребенка»). По второму варианту фильтры располагаются блоками (рис. 6-11, б). В каждый блок входит по одному фильтру каждого типа, которые выстраиваются один за другим, образуя «цепочку». Обрабатываемая вода проходит последовательно все фильтры и покидает цепочку, имея заданное качество.

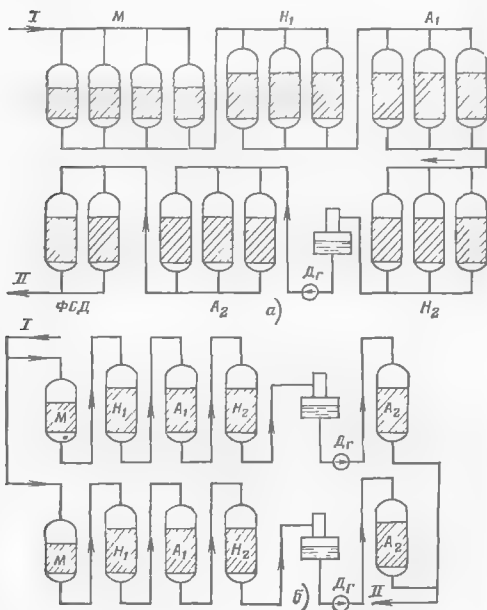


Рис. 6-11. Схемы обессоливающих установок  
 а — коллекторная («гребенка»); б — блочная («цепочка»)  
 I — подвод обрабатываемой воды II — отвод

Оба варианта имеют свои достоинства и недостатки. В настоящее время второму варианту отдается несколько большее предпочтение.

Технологический расчет обессоливающей установки имеет целью определить расход реагентов, воды на собственные нужды, количество обрабатываемой воды (производительность брутто), количество фильтров, количество ионитов и их эксплуатационный расход. Могут быть использованы различные способы расчета. Наиболее распространенный изложен в [15] и используется в данном случае. Наиболее целесообразно расчет выполнить на примере.

Пример

6-9. Определить расход  $H_2SO_4$ , г/м<sup>3</sup> Н-катионированной воды, и NaOH, г/м<sup>3</sup> анионированной воды, расход воды на собственные нужды установки в процентах от ее производительности нетто, эксплуатационный расход ионитов, количество фильтров разного типа для следующих схем обессоливающих установок:

а) К-М-Н<sub>1</sub>-Н<sub>2</sub>-Д-А<sub>2</sub>;

б) И-К-М-Н<sub>1</sub>-А<sub>1</sub>-Н<sub>2</sub>-Д-А<sub>2</sub>-ФСД,

производительностью нетто 400 м<sup>3</sup>/ч. Качество обрабатываемой воды приведено в табл. 6-2. Избыточное количество реагентов, содержащихся в промывных водах, повторно не используется. Фильтры загружаются следующими ионитами: Н<sub>1</sub> — сульфуголь; Н<sub>2</sub> — КУ-2; А<sub>1</sub> — АН-31; А<sub>2</sub> — АВ-17-8. Обе схемы построены по коллекторному варианту.

Решение. Определение заданных расходов производим по способу [15].

Расход  $H_2SO_4$ , г/м<sup>3</sup>, в схеме «а» ( $H_2$  установлен следом за Н<sub>1</sub>) на катионирование определяется по формуле

$$d_K = (\Sigma K - 0,5) Y_{H_1} + 0,5 Y_{H_1} + 3,5 \quad (6-29)$$

или (для схемы «б», когда Н<sub>2</sub> располагается за А<sub>1</sub>)

$$d'_K = (\Sigma K - 0,5) Y_{H_1} + 0,5 \cdot 100 + 3,5, \quad (6-30)$$

где  $Y_{H_1}$  — удельный расход  $H_2SO_4$ , г/г-экв, для фильтров Н<sub>1</sub> (рис. 6-12) для сульфугля, рис. 6-13 для КУ-2);  $Y_{H_2}$  — то же для Н<sub>2</sub>, установленного после Н<sub>1</sub> (рис. 6-14); при установке после А<sub>1</sub>  $Y_{H_2} = 100$  г/г-экв; 0,5 — концентрация катионов после Н<sub>1</sub>, мг-экв/л (расчетное значение); 3,5 — расход  $H_2SO_4$  на ФСД, г/м<sup>3</sup> обессоленной воды.

Значение  $Y_{H_1}$  зависит от отношения  $m = C_{HCO_3^-} / \Sigma A$ . Дозу коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$  в схеме «а» принимаем равной 0,7 мг-экв/л, тогда  $C_{HCO_3^-} = 2 - 0,7 = 1,3$  мг-экв/л и  $m \approx 0,28$ ; по рис. 6-12 найдем  $Y_{H_1} = 103$  г/г-экв.

Таблица 6-2

Качество исходной и обработанной на предочистке воды

| Показатель качества                                                      | Схемы              |                          |                    |                               |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|-------------------------------|
|                                                                          | а                  |                          | б                  |                               |
|                                                                          | Исход-<br>ная вода | После<br>коагу-<br>ляции | Исход-<br>ная вода | После из-<br>вестко-<br>вания |
| Жесткость, мг-экв/л . . . . .                                            | 3,3                | 3,3                      | 5,8                | 1,1                           |
| Щелочность, мг-экв/л . . . . .                                           | 2,0                | 1,3                      | 5,4                | 1,0                           |
| $\text{Ca}^{2+}$ , мг-экв/л . . . . .                                    | 2,3                | 2,3                      | 4                  | 0,7                           |
| $\text{Mg}^{2+}$ , мг-экв/л . . . . .                                    | 1,0                | 1,0                      | 1,8                | 0,4                           |
| $\text{Na}^+$ , мг-экв/л . . . . .                                       | 1,3                | 1,3                      | 2,3                | 2,3                           |
| Сумма катионов $\Sigma \text{K}$ , мг-экв/л:                             | 4,6                | 4,6                      | 8,1                | 3,4                           |
| $\text{SO}_4^{2-}$ . . . . .                                             | 1,3                | 2,0                      | 1,6                | 1,9*                          |
| $\text{Cl}^-$ . . . . .                                                  | 1,3                | 1,3                      | 0,8                | 0,8                           |
| $\text{HCO}_3^-$ . . . . .                                               | 2,0                | 1,3                      | 5,5                | —                             |
| $\text{CO}_3^{2-}$ . . . . .                                             | —                  | —                        | —                  | 0,6                           |
| $\text{CO}_2$ (свободная) . . . . .                                      | 0,2                | 0,1                      | 0,3                | —                             |
| $\text{OH}^-$ . . . . .                                                  | —                  | —                        | —                  | 0,4                           |
| $\text{HSiO}_3^-$ . . . . .                                              | 0,065              | 0,037                    | 0,104              | 0,065                         |
| Сумма анионов сильных кислот<br>$\Sigma \text{A}_c$ , мг-экв/л . . . . . | 2,6                | 3,3                      | 2,4                | 2,7*                          |
| $(\text{HSiO}_3^- + \text{CO}_2)$ . . . . .                              | 2,065              | 1,337                    | 5,5                | 0,66                          |
| Сумма всех анионов $\Sigma \text{A}_o$ ,<br>мг-экв/л: . . . . .          | 4,6                | 4,6                      | 8,1                | 3,4                           |
| $\text{C}_{\text{HCO}_3^-} \Sigma \text{A}_o$ . . . . .                  | 0,435              | 0,28                     | 0,68               | 0,175                         |
| Сухой остаток, мг/л . . . . .                                            | 240                | 250                      | 480                | 215                           |
| Взвешенные вещества, мг/л . . . . .                                      | 40—80              | —                        | 70—240             | 20                            |

\* С учетом дозы коагулятора  $\text{FeSO}_4$  0,3 мг-экв/л.

В схеме «б» на установку поступает известкованная вода со щелочностью 1 мг-экв/л. Для этой воды  $\Sigma \text{A}_o = 3,4$  мг-экв/л и  $m = 0,6/3,4 = 0,175$ , тогда  $Y_{\text{H}_2} \approx 117$  г/г-экв.

Кислотность воды после  $\text{H}_2$  в схеме «а» составляет 3,3 мг-экв/л и по рис. 6-14 находим  $Y_{\text{H}_2} = 225$  г/г-экв. Для схемы «б»  $Y_{\text{H}_2} = 100$  г/г-экв. Тогда

для схемы «а»

$$d_k = (4,6 - 0,5) 103 + 0,5 \cdot 225 = 535 \text{ г/м}^3;$$

для схемы «б»

$$d'_k = (3,4 - 0,5) 117 + 0,5 \cdot 100 = 35 = 392 \text{ г/м}^3.$$

Расход  $\text{NaOH}$  в схемах, использующих только фильтры  $\text{A}_2$  (схема «а»), определяется по формуле

$$d_{\text{ш}} = (C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{NO}_3^-} + C_{\text{NO}_2^-} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{SiO}_2}) Y_{\text{A}_2} = \Sigma V_{\text{A}_2} \quad (6-31)$$

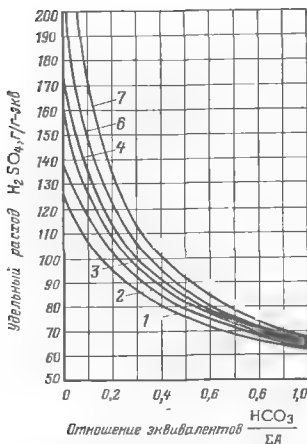


Рис. 6-12. Удельный расход  $H_2SO_4$  на регенерацию  $H_1$ , загруженного сульфитом.

1, 2, 3, 4, 5 и 7 — значения  $\Sigma A$ , мг-экв/л

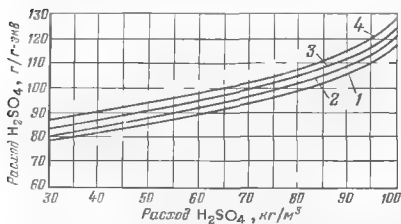


Рис. 6-13 Удельный расход  $H_2SO_4$  на регенерацию  $H_1$ , загруженного КУ-2, при расходе  $H_2SO_4$  60 кг/м³ катионит.

1, 2, 3 и 4 — значения  $\Sigma K$ , мг-экв/л, соответственно 1, 5, 10, 15.

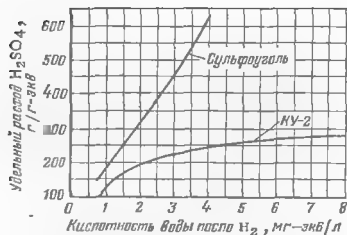


Рис. 6.14 Удельный расход  $H_2SO_4$  на регенерацию  $H_2$  (после  $H_1$ ).

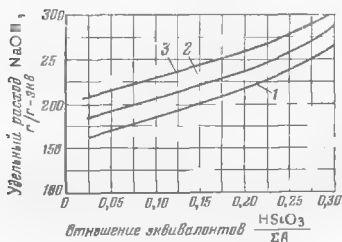


Рис. 6.15 Удельный расход  $NaOH$  на регенерацию анионита АВ-17-8 в фильтре  $A_2$  при поглощении анионов всех кислот.

1, 2, 3 — остаточная концентрация  $SiO_3^{2-}$ , мг/л, соответственно 0,2, 0,16 и 0,12 при расходе  $NaOH$  80, 100, 120 кг/м<sup>3</sup> анионита



В схемах, в которых имеются фильтры  $A_1$  (со слабоосновным анионитом), используется формула

$$\partial_{\text{ш}} = (C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{NO}_3^-} + C_{\text{NO}_2^-}) Y_{A_1} + (C_{\text{CO}_2} + C_{\text{SiO}_3^{2-}}) Y_{A_2}.$$

Для схемы *a* отношение  $m' = C_{\text{HCO}_3^-} / \Sigma A_0 = 0,008$ . Тогда по рис. 6-15 для расхода  $\text{NaOH}$  80 кг/м<sup>3</sup> анионита АВ-17-8 находим:  $Y_{A_1} \approx 160$  г/г-экв и  $\partial_{\text{ш}} = 4,6 \cdot 160 = 735$  г/м<sup>3</sup>. Для схемы «б» для анионита АН-31 обычно принимают  $Y_{A_1} = 80$  г/г-экв. При использовании в фильтрах  $A_1$  анионита АВ-17-8 значение  $Y_{A_1}$  определяется по рис. 6-15. В данном примере для схемы *б*  $Y_{A_2}$  находим по рис. 6-16, для суммы  $C_{\text{H}_2\text{SiO}_4} + C_{\text{CO}_2} = 0,115 + 0,065 = 0,18$  мг-экв/л, принимая  $C_{\text{CO}_2} = 5$  мг/кг после декарбонизатора.

Этому значению (при расходе  $\text{NaOH}$  100 кг/м<sup>3</sup>) соответствует  $Y_{A_2} = 580$  г/г-экв.

Тогда

$$\partial_{\text{ш}} = 3,4 \cdot 80 + 0,18 \cdot 580 + 5 = 381.$$

При наличии в схемах *a* и *б* ФСД к значениям  $\partial_{\text{ш}}$  или  $\partial'_{\text{ш}}$  прибавляют 5 г/м<sup>3</sup>.

При использовании щелочных регенерационных вод (примерно 60%) от  $A_2$  для регенерации фильтров  $A_1$  расход  $\text{NaOH}$ , г/м<sup>3</sup>, определяется по формуле

$$\partial''_{\text{ш}} = \Sigma A Y_{\text{обш}}. \quad (6-32)$$

Значение  $Y_{\text{обш}}$  определяется по рис 6-17.

Количество ионита, необходимого для загрузки фильтра, может быть определено по формулам:

а) товарного (влажность около 40%)

$$\partial_{\text{тн}} = \frac{f h_{\text{н}} \gamma_{\text{тн}}}{K_{\text{н т}}}, \quad (6-33)$$

б) сухого

$$q_{\text{сн}} = f h_{\text{н}} C_{\text{сн}}, \quad (6-34)$$

где  $f$ ,  $h_{\text{н}}$  — площадь сечения фильтра, м<sup>2</sup>, и высота слоя набухшего ионита, м;  $\gamma_{\text{тн}}$  — насыпная масса товарного ионита, т/м<sup>3</sup>;  $K_{\text{н т}}$  — коэффициент набухания товарного ионита;  $C_{\text{сн}}$  — количество сухого ионита, т содержащегося в 1 м<sup>3</sup> набухшего материала

Насыпная масса ионитов и коэффициенты набухания приведены в табл 6-3 [15].

Для дальнейших расчетов необходимо определить состав фильтровального оборудования водоочистки. Для этого принимаем следующие скорости фильтрования, м/ч для фильтров в схеме «а»  $H_1 = 10$ ,  $A_2 = 15$ ,  $H_2 = 40$ ,  $M = 7$ , в схеме *б*  $H_1 = 14$ ,  $A_1 = 20$ ,  $A_2 = 20$ ,  $H_2 = 40$ ,  $M = 7$ . Скорость фильтрования для фильтров  $H_1$  в обеих схемах и для фильтров  $A_2$  в схеме «а» выбраны с учетом  $\Sigma K$ ,  $\Sigma A$  и  $T = 16$  ч

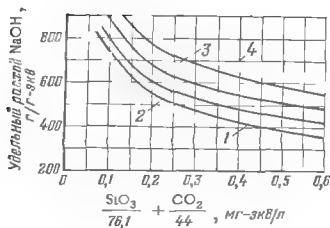


Рис. 6.16. Удельный расход  $\text{NaOH}$  на регенерацию аннионита АВ-17-8 в  $\text{A}_2$  при обескремнивании воды.

1, 2, 3, 4 — остаточная концентрация  $\text{SiO}_2^{2-}$  в фильтрате,

мкг/л, соответственно 160, 120, 100, 80 при расходе  $\text{NaOH}$ , кг/м<sup>3</sup> 100, 120, 150, 200

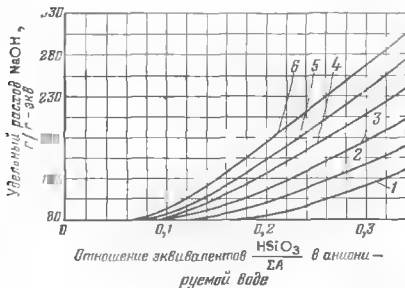


Рис. 6.17. Удельный расход  $\text{NaOH}$  на анионирование воды при повторном использовании щелочных вод от  $\text{A}_2$ .

1, 2, 3, 4, 5, 6 — концентрация  $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2)$ , мг-экв/л, перед  $\text{A}_2$  соответственно: 0,4, 0,3, 0,2, 0,150; 0,1; 0,05

Таблица 6-3

## Насыпная масса монитов

| Ионит                 | W,<br>% | Насыпная масса, т/м³ |                  | C <sub>сн</sub> | K <sub>н.с</sub> | K <sub>н.т</sub> |
|-----------------------|---------|----------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
|                       |         | γ <sub>т.н</sub>     | γ <sub>н.н</sub> |                 |                  |                  |
| Сульфониль            | 30      | 0,65                 | 0,82             | 0,45            | 1,8              | 1,25             |
| Катионит КУ-1         | 50-60   | 0,65-0,7             | 0,8-0,7          | 0,32-0,35       | 2                | 1,0              |
| То же КУ-2            | 50-60   | 0,7-0,80             | 0,75-0,80        | 0,35-0,38       | 2,1              | 1,0              |
| Анионит АН-2Ф, АН-УМТ | ≤15     | 0,65                 | 0,75             | 0,35            | 2,1              | 2,0              |
| То же ЭДЭ ИП          | ≤15     | 0,6-0,64             | 0,95             | 0,34            | 2,9              | 2,8              |
| То же АН-31           | ≤15     | 0,72-0,75            | 0,81             | 0,37            | 2,1              | 2,0              |
| То же АВ-17 Б         | 50-60   | 0,7-0,74             | 0,74             | 0,35            | 2,2              | 1,0              |

Примечание W — влажность; γ<sub>т.н</sub>, γ<sub>н.н</sub> — насыпная масса соответственно товарного и набухшего ионита, K<sub>н.с</sub>, K<sub>н.т</sub> — коэффициент набухания сухого и товарного ионита. Указанные здесь катиониты находятся в Н- и Na-форме, аниониты — в Cl-форме, C<sub>сн</sub> — масса сухого ионита в 1 м³ набухшего в воде материала.

Расход воды, %, на регенерацию фильтров A<sub>2</sub> определим по формуле

$$C_{A_2} = \frac{\Sigma q \Sigma A_0 \cdot 100}{e_{A_2}} \quad (6-35)$$

в схеме частичного обессоливания «а» и по формуле

$$C'_{A_2} = \frac{\Sigma q (C_{\text{H}_2\text{SiO}_3} + C_{\text{CO}_2}) \cdot 100}{e'_{A_2}} \quad (6-36)$$

в схеме «б».

Значения  $\Sigma q$  примем по табл. 6-1,  $\Sigma A_0$  и  $(C_{\text{H}_2\text{SiO}_3} + C_{\text{CO}_2})$  — по табл. 6-2, обменную емкость для анионита АВ-17-Б  $e_{A_2}$  — по рис. 6-18,  $e'_{A_2}$  — по рис. 6-19. Подставив численные значения величин, найдем:  $C_{A_2} = 10\%$ ,  $C'_{A_2} = 0,8\%$  от количества фильтрита, вырабатываемого данной группой фильтров.

Собственные нужды, %, по расходу воды фильтров H<sub>2</sub> в обеих схемах определим по равенству

$$C_{H_2} = \frac{\Sigma q C_{\text{Na}^+} \cdot 100}{e_{H_2}} \quad (6-37)$$

Значение ионной нагрузки по натрию на фильтры H<sub>2</sub> можно принять равным  $C_{\text{Na}^+} = 0,2 \div 0,3$  мг-экв./л, а значение  $e_{H_2}$  для катионита КУ-2 находим по рис. 6-20 для схемы «а»; для схемы «б»  $e'_{H_2} = 400$  г-экв./м³. Для обеих схем получим  $C_{H_2} \approx 1\%$ . Значение собственных нужд, %, для фильтров A<sub>1</sub> определяется выражением

$$C_{A_1} = \frac{\Sigma q \Sigma A_1 \cdot 100}{e_{A_1}} \quad (6-38)$$

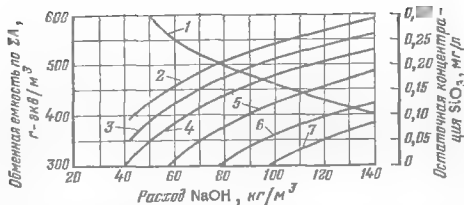


Рис. 6-18 Обменная емкость анионита АВ-17-8 для  $A_2$  при поглощении анионов всех кислот; значения берутся при расходе  $NaOH$  80  $кг/м^3$  анионита.

1 — остаточная концентрация  $SiO_2$  — %,  $мг/л$ ; 2, 3, 4, 5, 6, 7 — отношение  $C_{HSiO_3}/C_{A_2}$ , равное соответственно 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4.

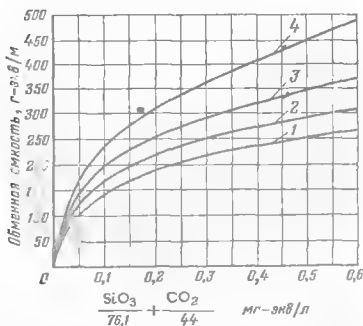


Рис. 6-19. Обменная емкость анионита АВ-17-8 по иону  $HSiO_3^-$  для  $A_2$  при остаточной концентрации  $SiO_2 \leq 0,15$   $мг/л$

1, 2, 3, 4 — расход  $NaOH$ ,  $кг/м^3$  анионита, соответственно 100, 150, 200, 300.

Значение  $e_{A_1}$  для анионита АН-31 принимаем по рис. 6-21 для отношения  $H_2SO_4 : HCl = 70 : 30$  (875 г-экв  $m^3$ ). После выполнения всех действий найдем  $C_{A_1} = 6,15\%$ .

Расход воды,  $\%$ , на регенерацию фильтров  $H_1$  в обеих схемах определяется выражением

$$C_{H_1} = \frac{\Sigma g \Sigma K \cdot 100}{e_{H_1}} \quad (6-39)$$

Значение  $e_{H_1}$  для сульфогеля найдем по рис. 6-22. Для обеих схем его можно принять равным 240 г-экв/ $m^3$ . Тогда найдем  $C_{H_1} = 12,5$  (схема «а») и 9,2% (схема «б»).

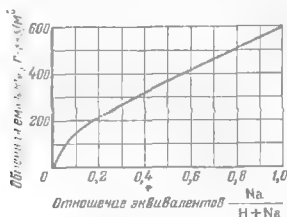


Рис. 6-20. Обменная емкость катионита КУ-2 для  $H_2$  после  $H_1$  и после проскока натрия менее 50 мкг-экв/л при расходе  $H_2SO_4$  60 кг/ $m^3$  ионита. (При установке  $H_2$  после  $A_1$  обменная емкость для всех схем принимается 400 г-экв/ $m^3$ ).

Общий расход воды на собственные нужды будет составлять: в схеме «а» 23,5%; в схеме «б» 17,15%. Учитывая это, производительность фильтров,  $m^3/ч$ , нетто должна быть равна: а)  $A_2=400$ ,  $H_2=440$ ,  $H_1=495$ ; б)  $A_2=400$ ,  $H_2=404$ ,  $A_1=429$ ,  $H_1=470$ . Это значение собственных нужд только ионитной части, расход воды на собственные нужды предпочистки следует рассчитывать по формулам гл. 5. Исходя из рассчитанной производительности должны быть определены количество и типоразмер фильтров.

Часто вместо фильтров  $H_1$  ставят так называемые ступенчато-противоточные (сдвоенные) Н-катионитные фильтры  $H'_{оп}$  и  $H''_{оп}$ , схема которых приведена на рис. 6-23. Эта схема позволяет снизить расход кислоты и улучшить качество фильтрата. На рис. 6-24 приведена схема более совершенного ступенчато-противоточного фильтра. В этом фильтре вторая ступень имеет меньший диаметр, работает по чистому противотоку со скоростью фильтрования более 30 м/ч, слой ионита в ней надежно зажат как при регенерации, так и при работе. Общий расход реагентов (на обе ступени) по опытным данным не превышает 1,2—1,4 г-экв/г-экв.

Рис. 6-25. Обменная емкость сульфогеля для  $H^+$  и  $H_{eq}$  при расходе  $H_2SO_4$  15 кг/м<sup>3</sup> катионита.  
1-10 — значения  $\Sigma A$ , мг-экв/л

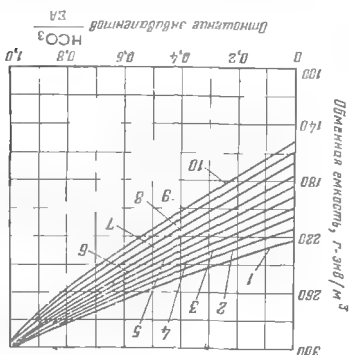


Рис. 6-21. Обменная емкость анонита АИ-31 по  $H_2SO_4 + HCl$ .  
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 — соотношение  $H_2SO_4$  и  $HCl$ , %; соответственно 100 и 0; 90 и 10; 80 и 20; 70 и 30; 60 и 40; 50 и 50; 40 и 60; 30 и 70; 20 и 80; 10 и 90; 0 и 100. Для расчета значения  $\Sigma A$  берется при расходе  $NaOH$  60 кг/м<sup>3</sup>.

Рис. 6-22. Обменная емкость сульфогеля для  $H^+$  при расходе  $H_2SO_4$  25 кг/м<sup>3</sup> катионита.  
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 — значения  $\Sigma A$ , мг-экв/л

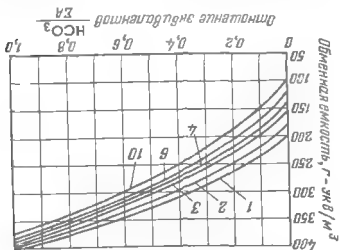


Рис. 6-24 Схема ступенчатого-противоточного фильтра.  
Молкити.  
а — перекачка; б — падая; 1 — пер-  
вая ступень; 2 — вторая ступень

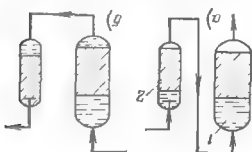
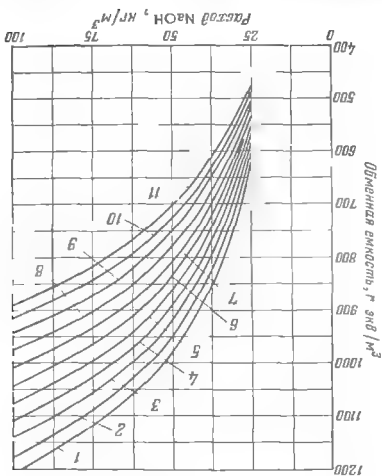
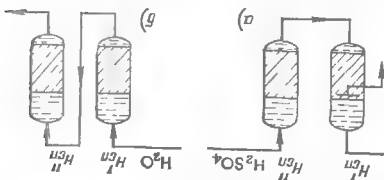


Рис. 6-23. Схема ступенчатого-противоточного Н-ка  
тионитного фильтра.  
а — перекачка, б — падая.



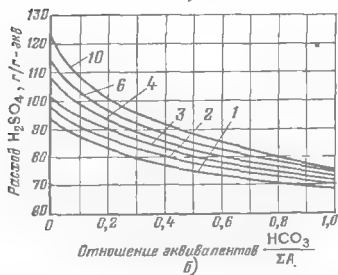
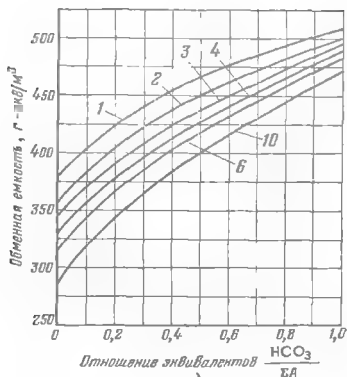


Рис 6-26 Обменная емкость катионитов (а) и удельный расход  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (б) для  $\text{H}_{\text{св}}$  (в  $\text{H}'_{\text{св}}$  — сульфит 0,65 и  $\text{H}''_{\text{св}}$  — КУ-2 0,35 общего объема) при расходе 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  35 кг/м³ смеси катионитов 1, 2, 3, 4, 6, 10 — значения  $\Sigma A$ , мг-экв/л.



При установке  $H'_{\text{сн}}$  и  $H''_{\text{сн}}$  расход воды на собственные нужды определяется по уравнению (6-39) с введением в нее коэффициента 0,7, поскольку фильтры регенерируются совместно. Фильтры  $H'_{\text{сн}}$  и  $H''_{\text{сн}}$  могут быть загружены следующими катионитами соответственно [оба сульфогуглем ( $a_1$ ), сульфогуглем — КУ-2 ( $b_1$ ), КУ-2—КУ-2 ( $v_1$ )]. При расчете потерь воды на регенерацию значение обменной емкости следует принимать по рис. 6-25 (для случая  $a_1$ ), 6-26 (для случая  $b_1$ ) и 6-27 (для случая  $v_1$ ).

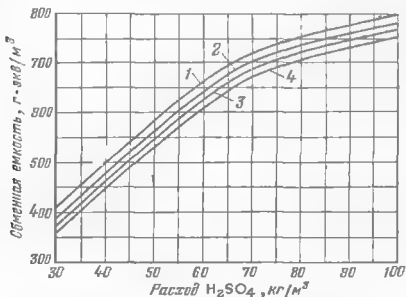


Рис. 6-27 Обменная емкость катионита КУ-2 для  $H_1$  и  $H_{\text{сн}}$  при расходе  $H_2SO_4$  60 кг/м³ катионита.

1, 2, 3, 4 — значения  $\Sigma K$ , мг экв/л, соответственно 1, 5, 10, 15.

Приведенные выше формулы для расчета потерь воды на собственные нужды являются частными случаями общей формулы, выводимой из равенства  $e_p/C_i = \Sigma q \cdot 100/C_H$ , откуда

$$C_H = \frac{\Sigma q C_i \cdot 100}{e_p},$$

где  $e_p$  — обменная емкость ионита, г-экв/м³,  $\Sigma q$  — общий расход воды на собственные нужды, м³/м³ ионита;  $C_i$  — концентрация удаляемых ионов, мг-экв/л.

## Глава седьмая

### ОБРАЗОВАНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ В ПАРОВЫХ КОТЛАХ

#### 7-1. ОБРАЗОВАНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ

##### ПАРОВЫЕ КОТЛЫ С ТЕПЛООБМЕННИКОМ

###### ОБРАЗОВАНИЕ ПОТУХИ

Независимо от характера потребления воду на электростанциях и в промышленных котельных подвергают нагреванию или охлаждению; в ряде случаев в нее вводят те или иные реагенты. Как следствие воздействия на воду теплоты и реагентов, а также из-за упаривания ее в паровых котлах в ней протекают различные физико-химические процессы, в результате чего одни соединения разрушаются, а другие образуются. Это ведет во многих случаях к возникновению различных труднорастворимых веществ, которые и выделяются из пересыщенных растворов в виде осадка, т. е. твердого вещества, или, как часто говорят, в виде твердой фазы. Такими веществами являются соединения кальция и магния, а также продукты коррозии железа и медных сплавов.

Количество  $B_p$ , кг, вносимых в котел накипе- и шламообразователей, за период времени  $t$  может быть определено по формуле

$$B_p = J_0 \mathcal{E} D_{п.в} t \cdot 10^{-3}, \quad (7-1)$$

где  $J_0$  — концентрация накипе- или шламообразующих веществ в питательной воде, в частности жесткость питательной воды, мг-экв/кг;  $\mathcal{E}$  — численное значение эквивалента для рассматриваемого вещества или среднее взвешенное его значение для данной группы веществ;  $D_{п.в}$  — количество питательной воды, т/ч.

На практике  $t$  может равняться 7—8 тыс. ч и более. Естественно поэтому, что даже при малых значениях  $J_0$  получаются большие  $B_p$ , особенно для котлов высокой производительности  $D_{п.в}$ . Паровой котел по отношению к накипе- и шламообразующим веществам является до некоторой степени суммирующим, собирающим аппаратом. Опыт эксплуатации показывает, однако, что далеко не все вещества, попадающие в котел, остаются в нем в виде шлама или накипи. Часть их, иногда весьма значительная, уходит из котла с продувочной водой.

Поэтому целесообразно ввести понятие о коэффициенте накопления загрязнений в котле  $K_n$ , равном:

$$K_n = B_{\phi} / B_p,$$

где  $B_{\phi}$ ,  $B_p$  — фактическое и расчетное количество отложившихся в котле твердых веществ, кг (г или г/м<sup>2</sup>).

При  $K_n = 1$  все вносимые в котел вещества остаются в нем, т. е. происходит максимальное загрязнение котла, что, однако, на практике не наблюдается. Условие  $K_n = 0$  отвечает безнакипному состоянию поверхностей котла. В действительности  $0 < K_n < 1$ , и задача эксплуатации заключается в том, чтобы держать  $K_n$  возможно ближе к нулю. На значение коэффициента  $K_n$  влияют многие факторы, из которых можно, например, упомянуть свойства шлама, состояние внутренней поверхности, тепловой поток, интенсивность циркуляции и т. д.

Значение  $B_{\phi}$  для водотрубных паровых котлов и теплообменников можно определить путем очистки электрошарошкой одной или нескольких труб данного участка поверхности нагрева (передний экран, боковая панель, конвективный пучок и т. п.) и сбором отложений или же вырезкой контрольных образцов. Зная площадь поверхности очищенной трубы  $f$ , м<sup>2</sup>, и массу собранных с нее отложений  $g$ , г, можно найти удельное загрязнение  $\sigma = g/f$ , г/м<sup>2</sup>, которое можно распространить на всю данную панель, если  $B_{\phi}$  достаточно представительна, а все трубы панели работают примерно в одинаковых условиях.

Поскольку отложения образуются из воды, важным и интересным показателем является также величина  $b$ , г/м<sup>3</sup>:

$$b = \frac{B_{\phi} \cdot 10^3}{D_{п.в} t}, \quad (7-2)$$

где  $B_{\phi}$  — фактическое количество отложений на данной поверхности, кг.

Формула показывает, сколько граммов отложений, образовавшихся на контрольной поверхности нагрева котла за  $t$ , ч, его работы, приходится на 1 м<sup>3</sup> питательной воды, поданной в котел за тот же промежуток времени. Можно считать приемлемым, если при  $t = 8$  тыс. ч значение  $b$  не превышает 0,04 г/м<sup>3</sup>, что соответствует удельной загрязненности поверхности нагрева котла  $\sigma \approx 20$  г/м<sup>2</sup>.

В том случае, когда отложения состоят в основном из соединений кальция и магния, т. е. обусловлены жесткостью питательной воды, значение  $b$ , г/т, можно определить и из следующего приближенного равенства:

$$b = J_0 \mathcal{E}_c K_n, \quad (7-3)$$

откуда  $J_0 \mathcal{E}_c K_n = B_\phi \cdot 10^3 / (D_{п.в} t)$ ,  
или

$$K_n = \frac{B_\phi \cdot 10^3}{J_0 \mathcal{E}_c D_{п.в} t}, \quad (7-4)$$

где  $\mathcal{E}_c$  — средний массовый эквивалент для суммы веществ, образующих отложений;  $J_0$  — жесткость питательной воды, мг-экв/кг.

Среднюю толщину отложений, мм, можно найти из формулы

$$\delta = \frac{B_\phi}{h \rho \cdot 10^3}, \quad (7-5)$$

где  $B_\phi$  — количество отложений, собранных с поверхности нагрева, г;  $\rho$  — плотность отложений, кг/м<sup>3</sup>;  $h$  — поверхность нагрева, м<sup>2</sup>.

При прочих равных условиях можно предполагать, что отложение накипи или шлама будет пропорционально паронапряжению поверхности нагрева  $d_n$ , кг/(м<sup>2</sup>·ч), т. е.

$$\sigma = \varepsilon d_n t \cdot 10^{-3}, \quad (7-6)$$

или

$$\sigma = d_n t J_0 \mathcal{E}_c K_n \cdot 10^{-3}. \quad (7-6a)$$

Вместо  $J_0$  может быть подставлена некоторая средняя концентрация всех накипе- и шламообразующих соединений, условно выраженная в мг-экв/кг.

Если в котле протекают процессы, связанные с выпадением в осадок или разложением некоторого вещества, то количество его  $R$ , мг/кг (мг-экв/кг), выпавшее в осадок или разложившееся, может быть определено из равенства

$$R = S_{п.в} - p_n (S_{к.в} - S_{п.в}), \quad (7-7)$$

где  $S_{п.в}$ ,  $S_{к.в}$  — концентрация вещества соответственно в питательной и котловой воде, мг/кг (мг-экв/кг);  $p_n$  — продувка котла в долях паропроизводительности.

Если  $R=0$ , то получаем равенство

$$\frac{S_{п.в}}{S_{к.в}} = \frac{p_n}{1 + p_n}. \quad (7-8)$$

Если  $S_{п.в.}/S_{к.в.} > p_n/(1+p_n)$ , то  $R \neq 0$ , и, следовательно, образуется осадок или происходит распад вещества. Максимальное значение  $R$  достигается при  $p_n(S_{к.в.} - S_{п.в.}) = 0$  или  $S_{к.в.} = S_{п.в.}$ .

При данном значении разности  $S_{к.в.} - S_{п.в.}$  значение  $R$  тем больше, чем меньше продувка котла  $p_n$ .

Если вещество подвергается в котле распаду, то значение распада  $\Delta S$  может быть определено по формуле

$$\Delta S = \frac{S_p - S_\phi}{S_p}, \quad (7-9)$$

где  $S_p$ ,  $S_\phi$  — расчетная [определенная по формуле (7-8)] и фактическая концентрация рассматриваемого вещества в котловой воде, мг/кг (мг-экв/кг).

Различают прямоточные котлы бесепараторные и оборудованные сепараторами, которые позволяют как бы продувать котлы, сбрасывая небольшое количество отсепарированной воды и растворенные в ней вещества. В бесепараторных котлах, к которым относятся и все мощные промышленные котлы электростанций сверхкритического давления (СКД), вывод веществ из котла отсутствует и все их количество, поступающее в котел с питательной водой, остается в котле в виде отложений или уносится паром. Поскольку целью эксплуатации является обеспечение безнакипного режима работы котла и турбины, прямоточные котлы электростанций стремятся питать водой, почти не содержащей нелетучих веществ. Питательной водой прямоточных котлов является турбинный конденат, в который добавляют 1–2% глицеро-обессоленной воды или дистиллята испарителей для восполнения потерь. На современных блочных электростанциях СКД эта смесь сейчас же после конденсатора проходит блочную обессоливающую установку (БОУ), состоящую из механических (сульфоугольных) фильтров и ионообменных фильтров смешанного действия, удаляющих остатки механических (в основном окислы железа и меди) и ионных загрязнений. После БОУ электропроводность воды составляет 0,1–0,2 мкСм/см, что указывает на ее высокую чистоту. Как показывает опыт, в прямоточных котлах СКД возникают главным образом железистые отложения преимущественно в нижней радиационной части (НРЧ), воспри-

нимающей наиболее высокие нагрузки. Степень чистоты НРЧ и других поверхностей определяется путем осмотра контрольных образцов, вырезаемых из парогенерирующих труб, а также выборочного контроля температуры металла труб, которая увеличивается с ростом толщины отложений.

#### РЕШЕНИЕ

7-1. Жесткость питательной воды составляет 10 мкг-экв/кг. Какую концентрацию  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  г/л, необходимо содать в этой воде, чтобы при приведенном значении жесткости выпал осадок  $\text{CaCO}_3$ , если считать, что жесткость является кальциевой и температура воды равна 298 К?

Решение. Произведение растворимости ПР для карбоната кальция при 298 К равно  $4,8 \cdot 10^{-9}$ . Следовательно, для образования осадка необходимо, чтобы  $C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} > 4,8 \cdot 10^{-9}$  или  $C_{\text{CO}_3^{2-}} > 4,8 \cdot 10^{-9} / C_{\text{Ca}^{2+}}$  г-ион/кг. Это неравенство и определяет концентрацию кальцинированной соды, при которой возможно образование осадка карбоната кальция при 298 К. Для вычисления  $C_{\text{CO}_3^{2-}}$  необ-

ходимо концентрацию иона кальция, которая приведена в мкг-экв/кг, выразить в г-ион/л и найденное значение подставить уже в это неравенство. Концентрацию пересчитывают по формуле

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{Ж_{\text{Ca}}}{10^{-3}A} = \frac{10 \cdot 20}{10^{-3} \cdot 40} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/кг},$$

где  $A$  - атомная масса элемента (в данном случае кальция).

Тогда

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} > \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{0,5 \cdot 10^{-3}} = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/кг}.$$

Поскольку  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе диссоциирует на ионы по уравнению



т. е. одной молекуле соды соответствует в растворе один ион  $\text{CO}_3^{2-}$ , то количество молей углекислого натрия, находящихся в растворе, будет численно равно концентрации иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , г-ион/кг. Следовательно, концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  должна составлять:

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} > 9,6 \cdot 10^{-6} \cdot 106 = 0,102 \text{ г/кг},$$

т. е. несколько меньше 2 мг-экв/кг.

7-2. Определить жесткость насыщенного раствора углекислого кальция, для которого действительно равенство

$$C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{CO}_3^{2-}} = 4,8 \cdot 10^{-9}.$$

Решение. И. равни я дис оци ии карбон а к а ц и я



следует, ч о количе т о о разующих я и нов качья а и чи ту ионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ , т. е.  $C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{CO}_3^{2-}}$  и, едоват ьно, м жно напи сать  $C_{\text{Ca}^{2+}} = 4,8 \cdot 10^{-5}$ , откуда

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-5}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л.}$$

Выразив концентрацию в мг/л я разделив ее на э агент кальция, найдем жесткость раствора:

$$\frac{C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^3}{\text{Э}} = \frac{6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 40 \cdot 10^3}{20} = 0,138 \text{ мг-экв}$$

7-3. Жесткость насыщенного ра вора  $\text{MgCO}_3$  при 298 К р вна 6,38 мг-экв/л. Найти произведение р римо ти для к рбоната магния.

Решение. Для опреде еи я ПР иеоб одим пред ар тельно найти концентрац ю ион в  $\text{Mg}^{2+}$  О в н . Углекис ый магний диссоциирует в растворе по уравнению



из к т рого с етуе , ч о количество ионов  $\text{Mg}^{2+}$  иш  $\text{CO}_3^{2-}$  равно количе молекул, находящихся в растворе Молярная к нцен а ция карбоната магния будет равна:

$$C_{\text{MgCO}_3} = \frac{Ж_{\text{оЭ}}}{10^3 M} = \frac{6,38 \cdot 42,16}{10^3 \cdot 84,33} = 3,19 \cdot 10^{-5} \text{ г-моль л.}$$

С. т

$$\text{ПР} = C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} = (3,19 \cdot 10^{-5})^2 = 10^{-9}.$$

7-4. Ж т ость ш а з е т ь й но ы про ы нно ь о г со ет 0,4 мг-кв/кг. Определить количес во в н ч х в кот е на ипс ишламообразователей в перес те на С СО 2 00 ч ра ы, е ли производитель пост отла по п ет но д с став ляет 5 т/ч.

Р шение В питательной в де м у со д р ж а б я а и ные пл м я и кипеобразующие веще тва з а е н е эк в нт ко о рых р злично. Поскольку со т в и хар ктер тх вещ о о их случ ях иеизвестны, то в целях упр щения рас етов, а и бл димы лишь примерные данные принимают что в о в к т ет указ ы вещества выпа д ют в и е к к го ти о ероятного сое и ния определени о со тава, например  $\text{CaCO}_3$

В 1 питательной во ы с д е р ж и я Са О я количестве  $(\text{CaCO}_3) = Ж_{\text{оЭ}} \cdot 10^{-3} = 0,4 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$

Всего в котел булет по но  $2500 \cdot 5 = 12,5 \cdot 10^3 \text{ т воды.}$

Следов ьно, количество шламо- и накипеобраз ват лей со та рит  $12,5 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 250 \text{ кг.}$

7-5. При содержании в воде ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  воз-

можно выпадение в осадок двух веществ:  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ . Поскольку в щелочной котловой воде карбонат кальция выпадает в виде шлама, а сульфат кальция образует твердые накипные отложения, то на практике стремятся создать в котловой воде такие условия, чтобы в осадок выпадал карбонат, а не сульфат кальция. Этого достигают тем, что в котловой воде путем ввода кальцинированной соды поддерживают такую концентрацию иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , при которой выпадение сульфата кальция становится невозможным. Определить эту концентрацию ионизированного иона, решив задачу в общем виде.

Решение. Для насыщенного раствора карбоната и сульфата кальция можно написать:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} = \text{ПР}_K$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} = \text{ПР}_C$$

Выпадение сульфата кальция не произойдет и будет соблюдено следующее неравенство:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} < \frac{\text{ПР}_C}{C_{\text{SO}_4^{2-}}}.$$

С другой стороны, для насыщенного раствора  $\text{CaCO}_3$  концентрация кальция будет равна:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{\text{ПР}_K}{C_{\text{CO}_3^{2-}}}.$$

Подставляя значение  $C_{\text{Ca}^{2+}}$  в предыдущее неравенство, получаем:

$$\frac{\text{ПР}_K}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} < \frac{\text{ПР}_C}{C_{\text{SO}_4^{2-}}}.$$

Это неравенство определяет условие, при котором будет выпадать именно  $\text{CaCO}_3$ . Решив его относительно  $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ , найдем:

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} > \frac{\text{ПР}_K}{\text{ПР}_C} C_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Следовательно, концентрация ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  (аналогично и ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  при фосфатном режиме) в котловой воде, при которой исключается возможность образования гипсовой накипи, зависит от концентрации сульфат-ионов. Чем больше концентрация сульфат-ионов, тем выше концентрация ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  при введении в котел соды.



или ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  при фосфатном режиме зависит и от концентрации в котловой воде других анионов, способных с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  образовывать накипь, например ионов  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

7-1. Кальциевая жесткость раствора составляет 20 мг-экв/л. Какую следует создать в этом растворе концентрацию сульфата натрия, чтобы выпал осадок сернистого кальция при температуре 298 К?

7-2. Дан раствор сульфата кальция жесткостью 1,0 мг-экв/л, температура раствора 298 К. Определить жесткость этого раствора после прибавления к нему кальцинированной соды в количестве 1 мг-экв/л и после ликвидации состояния пересыщения раствора.

Ответ: 0,138 мг-экв/л.

7-3. Котел паропроизводительностью 200 т/ч питают водой, кальциевая жесткость которой 10 мкг-экв/кг. Определить суточное количество вносимого в котел шлама, кг, в предположении, что кальций выпадает в форме гидроксилпатита. Продувка котла равна 3%.

Ответ: 2,51 кг.

7-4. Каким должен быть по условиям задачи 7-3 коэффициент  $K_{\text{в}}$ , чтобы количество отложений в среднем по всей поверхности нагрева котла составляло 20 г/м<sup>2</sup> при непрерывной работе его в течение 8 тыс. ч. Среднее паронапряжения поверхности нагрева принять равным 100 кг/(м<sup>2</sup>·ч).

Ответ:  $K_{\text{в}} \approx 5\%$ .

7-5. Жесткость питательной воды увеличилась на 1 мкг-экв/кг. Какому количеству шлама, вносимому в котел паропроизводительностью 150 т/ч за 8 тыс. ч его работы, будет соответствовать такое повышение жесткости, если считать, что шлам выпадает в виде гидроксилпатита. Продувку котла принять равной 2%.

Ответ:  $B_p = 61,2$  кг

7-6. При вскрытии котла в период капитального ремонта было обнаружено значительное зашламливание внутренних поверхностей нагрева, доходившее до 300 г/м<sup>2</sup>. Указать возможные причины, приведшие к такому загрязнению, и необходимые мероприятия по предупреждению подобных явлений впредь.

7-7. Определить толщину слоя отложений, отвечающую удельному загрязнению поверхности нагрева  $\sigma =$

$\approx 20 \text{ г/м}^2$ , при условии их равномерного распределения и плотности  $2,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

7-8. Конденсатор паровой турбины, в который поступает  $120 \text{ т/ч}$  пара, охлаждается водой, жесткость которой  $6 \text{ мг-экв/л}$ . Присос сырой воды составляет  $0,05\%$ . Определить, какое количество кальция и магния будет занесено в котел паропроизводительностью  $130 \text{ т/ч}$  за  $7,5 \text{ тыс. ч}$  его работы только за счет этого присоса, если для охлаждающей воды эквивалентное отношение  $C_{Ca^{2+}}/C_{Mg^{2+}} = 3/1$ . Жесткостью конденсата пара можно пренебречь.

Ответ:  $(Ca) = 40,5 \text{ кг}$ ;  
 $(Mg) = 8,08 \text{ кг}$ .

7-9. Используя данные задачи 7-8, определить среднюю удельную загрязненность  $\sigma$  поверхности нагрева котла, равной  $930 \text{ м}^2$ . Считать, что загрязнения представляют собой  $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$  и  $K_n = 0,2$ .

Ответ:  $\sigma = 28,0 \text{ г/м}^2$ .

7-10. По условиям задачи 7-9 найти толщину слоя отложений в предположении, что они распределились на  $10\%$  поверхности нагрева котла. Плотность отложений принять равной  $1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

Ответ:  $0,157 \text{ мм}$ .

7-11. Определить максимально допустимую жесткость питательной воды, при которой  $\sigma = 20 \text{ г/см}^2$ , для следующих условий: паропроизводительность котла  $200 \text{ т/ч}$ ; продувка  $3\%$ ; длительность периода работы котла между его очистками  $8 \text{ тыс. ч}$ ; поверхность нагрева котла  $1,1 \cdot 10^3 \text{ м}^2$ ; значение коэффициента накопления загрязнений  $K_n$ : а)  $0,2$ , б)  $1,0$ ; отложения состоят из гидроксилapatита.

Ответ: а)  $J_0 = 1,3 \text{ мг-экв/кг}$ ;  
б)  $J_0 = 0,26 \text{ мг-экв/кг}$

7-12. Соединения железа, попадая в котел, выпадают в осадок и образуют железистоокисные отложения, способные прикипать к поверхности труб, генерирующих пар. Концентрация  $Fe$  в питательной воде котлов среднего давления по ПТЭ не должна превышать  $0,1 \text{ мг/кг}$  при жидком топливе. Определить количество  $Fe_2O_3$ , которое может быть занесено в котел паропроизводительностью  $150 \text{ т/ч}$ , при давлении  $3,9 \text{ МПа}$  за период работы  $7,5 \text{ тыс. ч}$  и при концентрации железа в питательной

воде 100 мкг/кг. Коэффициент накопления загрязнений  $K_n$  принять равным единице, а продувку 3%.

Ответ: 166 кг.

7-13. Анализ твердых накипных соединений, взятых из кипяtilьной трубы котла низкого давления, показал следующий состав: 44,8%  $\text{CaO}$ ; потеря при прокаливании 35,2%. Какое соединение преимущественно присутствует в отложениях?

7-14. Какое количество 100%-ной соляной кислоты будет израсходовано на растворение накипи, состав которой приведен в задаче 7-13, если поверхность нагрева котла составляет 200 м<sup>2</sup>, а средняя толщина отложений при плотности  $2,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> по всей поверхности равна 2,0 мм?

Ответ: 515 кг.

7-15. Для очистки котла от накипи с площадью поверхности нагрева 100 м<sup>2</sup> его заполнили 4%-ным раствором соляной кислоты, объем раствора составлял 9,7 м<sup>3</sup>. После заполнения раствор перемешивался насосом по замкнутой схеме. Определить концентрацию кислоты после растворения накипи, состоящей на 80% из  $\text{CaCO}_3$  и 20% нерастворимых в кислоте соединений. Толщина отложений по всей поверхности котла составляла 2,0 мм. Плотность отложений принять равной  $2,3 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, раствора кислоты 1000 кг/м<sup>3</sup>.

Ответ: 1,44%.

7-16. Для условий задачи 7-15 примем, что растворение карбоната кальция происходило таким образом, что за каждый час растворялась половина всего количества, которое было до начала данного часа. По мере растворения накипи концентрация раствора будет уменьшаться. Построить график изменения концентрации раствора кислоты и определить, через сколько часов можно считать процесс кислотной промывки котла практически законченным (растворение отложений на 90-95%).

7-17. В сосуд, на дне которого образовался слой осадка  $\text{CaSO}_4$ , была налита дистиллированная вода. Какова будет жесткость воды в этом сосуде после достаточного времени контакта ее с осадком при 298 К? Начальной жесткостью воды можно пренебречь.  $\text{PPr} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ .

Ответ:  $J_{\text{с}} = 15,6$  мг-экв/л.

7-18. Для удаления плотного и прочно сцепленного со стенками сосуда слоя  $\text{CaSO}_4$  было предложено периодически заполнять сосуд дистиллированной водой и после

ее насыщения выливать ее из сосуда, повторяя это до полного растворения осадка. Определить, сколько раз необходимо будет сменить воду в сосуде, если толщина слоя  $\text{CaSO}_4$  составляет 2 мм, площадь его 1  $\text{дм}^2$ , плотность  $2,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  и в сосуд каждый раз заливают 1 л воды. Значение  $\text{Pr}_c$  взять из задачи 7-17.

Ответ: примерно 47 раз.

7-19. Способ удаления осадка, описанный в задаче 7-18, неудобен и неэкономичен. Поэтому он был заменен другим, сущность которого заключается в следующем. В сосуд, содержащий раствор  $\text{CaSO}_4$ , добавлялся концентрированный раствор кальцинированной соды. После его добавления появился осадок, и через некоторое время вместо твердого слоя гипса в сосуде оказался рыхлый осадок. В растворе должен быть при этом все время избыток соды, и для ускорения процесса раствор нагревают до кипения. Объяснить, в силу каких физико-химических процессов твердый осадок перешел в рыхлый шлам? Можно ли использовать этот способ для очистки котлов от накипи?

7-20. Какой следует применить реагент, чтобы, не прибегая к кислоте, перевести в рыхлый шлам слой твердых отложений карбоната кальция, образовавшихся в сосуде.

7-21. Котел паропроизводительностью  $D_n$ , т/ч, питается водой жесткостью  $J_0$ , мг-экв/кг. Определить количество накилеобразующих соединений, которое будет внесено в котел питательной водой за время  $t$ , ч, если эквивалентная масса этих соединений равна  $\mathcal{E}$ , а продукция котла составляет  $p_n$ , %.

$$\text{Ответ: } B_p = \frac{J_0 \mathcal{E} t D_n (100 + p_n)}{10^3 \cdot 10^2}.$$

7-22. Пароперегреватель котла среднего давления имел три коллектора. В среднем коллекторе был расположен пароохладитель. При теплотехнических испытаниях новых сепарационных устройств, длившихся 2 нед, лопнула трубка пароперегревателя между коллектором перегретого пара и средним коллектором. Назовите по крайней мере две возможные причины прогара пароперегревателя.

7-23. Поврежденная трубка пароперегревателя (см. условия задачи 7-22) была вырезана и осмотрена. Она оказалась полностью забитой солями на длине примерно 1 м. Возник вопрос, произошло ли это вследствие

плохого качества насыщенного пара при испытаниях или же причиной тому послужила течь пароохладителя, что репнительно отрицалось эксплуатационным персоналом. Возможно ли это, и если возможно, то каким образом установить истину, основанную на объективных данных? Водный режим котла не имел каких-либо особенностей: он питался смесью конденсата и химически обработанной воды, котловая вода фосфатировалась подачей фосфатов в барабан котла, продувка котла находилась в допустимых пределах.

7-24. По предложению старшего химика, чтобы решить возникшую задачу, сделали анализ отложений, взятых из прогоревшей трубы (см. задачу 7-22). Данные анализа отложений и качества питательной воды позволили точно установить, что причиной заюза пароперегревателя, описанного в задаче 7-22, явилась неплотность пароохладителя. Каким образом химикам удалось это установить что послужило основой в этих исследованиях?

7-25. На ГРЭС было внесено некоторое изменение водно-химического режима энергоблока, направленное на уменьшение концентрации продуктов коррозии железа. Почти вслест за этим была сделана микропромывка НРЧ корпуса А котла, в то время как корпус Б продолжал работать без остановки и промывки. По истечении 3,2 тыс. ч после промывки корпуса А энергоблок был остановлен и из корпуса А и Б взяты вырезки из одних и тех же труб НРЧ. Обработка вырезанных образцов показала наличие в них отложений: корпус А 85, Б 342 г/м<sup>2</sup>. Определить скорость образования железистых окисных отложений в корпусе Б до (а) и после (б) внесения упомянутых выше изменений в водно-химический режим энергоблока. Корпус Б проработал 9125 ч. При расчете принять что образовавшиеся в котле отложения распределены на 1/4 поверхности НРЧ которая составляет 120 м<sup>2</sup> в каждом корпусе.

Ответ: а) 1.05;  
б) 0,64 г/(м<sup>2</sup>-ч).

7-26. Принимая среднюю нагрузку по питательной воде корпусов А и Б энергоблока (см. предыдущую задачу) 420 т/ч, определить количество окислов железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> садившихся на стенки труб НРЧ из 1 т питательной воды для случаев «а» и «б» задачи 7-25.

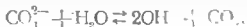
Ответ: а) 2,5; б) 1,5 мг/т.

7-27. Определить для условий, изложенных в задачах 7-25 и 7-26, какова загрязненность окислами железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  поверхности НРЧ, если в котле осаждается 1 мкг/кг Fe и длительность работы котла между промывками составит 8 тыс. ч.

7-28. Механические (сульфоугольные) фильтры БОУ энергоблока 300 МВт задерживают в среднем 4 мкг/кг железа. Определить, какое количество продуктов коррозии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , кг и л, останется в каждом фильтре при работе их без промывки 8 тыс. ч при скорости фильтрования конденсата 30 м/ч, диаметре фильтров 2,6 м.

## 7.2. ФОСФАТИРОВАНИЕ КОТЛОВОЙ ВОДЫ

Применение фосфатирования котловой воды основано на следующих положениях. Поступающие в котел с питательной водой катионы  $\text{Ca}^{2+}$  могут давать труднорастворимые соединения с различными присутствующими в котловой воде анионами и, в частности, с  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Возникающие при этом соединения по-разному ведут себя в котловой воде. Силикат  $\text{CaSiO}_3$  и сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$  осаждаются главным образом на поверхности нагрева в виде плотных образований, т. е. преимущественно в виде накипи. Карбонат кальция и соединение кальция с ионом  $\text{PO}_4^{3-}$  — гидроксилапатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ , наоборот, выделяются преимущественно в форме шлама, удаляемого из котла продувкой. Поэтому на практике стремятся создать в котловой воде такие условия, при которых кальций выпадал бы в виде карбоната или гидроксилапатита. Практически это сводится к тому, что в котловой воде создают и непрерывно поддерживают определенную концентрацию ионов  $\text{PO}_4^{2-}$  или  $\text{CO}_3^{2-}$ . Однако щелочной режим котловой воды является эффективным лишь для пара давлением не выше 1,6 МПа, а для больших давлений применяется фосфатный режим. Это объясняется тем, что карбонат-ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  подвергаются распаду, скорость которого существенно повышается с увеличением температуры (давления):



Фосфат-ион  $\text{PO}_4^{3-}$  обладает достаточной прочностью и в котловой воде не распадается. Фосфатирование позволяет предупредить образование кальцевой накипи, а не накипи вообще. Для этого концентрация иона  $\text{PO}_4^{3-}$  в котловой воде не должна быть ниже некоторого значения  $i$ , мг/кг, которое может быть определено по следующей формуле:

$$i = N + 0,1C_{\text{SiO}_3^{2-}} + 0,01C_{\text{SO}_2^{2-}}, \quad (7-10)$$

где  $N$  — постоянная величина, равная 5 мг/кг, для котлов без ступенчатого испарения и 3 мг/кг для чистых отсеков котлов со ступенчатым испарением:  $C_{\text{SiO}_3^{2-}}$ ,

$C_{\text{SO}_2^{2-}}$  — концентрация этих ионов в воде, мг/кг.

Эта формула пригодна обычно для котлов, в питательную воду которых для восполнения потерь добавляется умягченная (натрий-катионированная) вода.

Концентрация  $i$  по ПТЭ имеет верхний предел. Для котлов без ступенчатого испарения не более 15, в солевом отсеке котлов со ступенчатым испарением не более 30 при работе их на жидком топливе и не более 50 мг/кг, если используются другие виды топлива. Фосфатирование применяется только для котлов с естественной циркуляцией (барабанных).

При пуске котла в работу после монтажа или капитального ремонта в него необходимо ввести фосфат для создания начального избытка иона  $\text{PO}_4^{3-}$ . Количество технического фосфата  $\Phi$ , кг, которое вводится для этого в котел, может быть определено по приближенной формуле

$$\Phi = \frac{V_{\text{к}} i}{10C_{\text{ф}}}, \quad (7-11)$$

где  $V_{\text{к}}$  — водяной объем котла,  $\text{м}^3$ ;  $C_{\text{ф}}$  — содержание  $\text{PO}_4^{3-}$  в техническом продукте, %.

Во время работы котла в него также необходимо вводить фосфат, так как часть его расходуется на связывание накипеобразователей, а другая часть — обычно заметно большая — удаляется из котла с продувочной водой, т. е. теряется. Количество тринарийфосфата,

вводимое в работающий котел, определяется по следующим формулам:

$$\Phi_2 = \frac{100}{C_{\text{ф}}} (28,5 \mathcal{K}_0 + p_n i); \quad (7-12)$$

$$\Phi_2 = \frac{D_{\text{пн}}}{10 C_{\text{ф}}} (28,5 \mathcal{K}_0 + p_n i); \quad (7-13)$$

$$\Phi'_2 = \frac{D_{\text{п}}}{10 C_{\text{ф}}} [28,5 \mathcal{K}_0 (1 + p_n) + p_n i], \quad (7-14)$$

где  $\Phi_2$  в г/м<sup>3</sup>;  $\Phi_2, \Phi'_2$  в кг/ч;  $\mathcal{K}$  — жесткость питательной воды, мг-экв/кг;  $D_{\text{пн}}$  — количество питательной воды, т/ч;  $D_{\text{п}}$  — паропроизводительность котла, т/ч;  $p_n$ ,  $p_{\text{п}}$  — продувка котла в д. лях соответственно от количества питательной воды и от паропроизводительности котла; 28,5 — эквивалентная масса иона  $\text{PO}_4^{2-}$  в гидроксилпатите.

В приведенных формулах первое слагаемое определяет полезный расход фосфата на связывание накипеобразователей, второе характеризует потерн фосфата с продувочной водой.

При расчетах дозировки иногда является необходимым определить объем, м<sup>3</sup>/ч, подаваемого в котел раствора фосфата известной концентрации. В этом случае можно воспользоваться следующей формулой:

$$V_{\text{ф}} = \frac{D_{\text{п}} [28,5 \mathcal{K}_0 (1 + p_n) + p_n i]}{10 C_{\text{прфн}}}, \quad (7-15)$$

где  $C_{\text{р}}$  — концентрация  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  в растворе, ‰;  $n$  — отношение  $C_{\text{PO}_4^{2-}}/C_{\text{Na}_2\text{PO}_4} = 0,579$ ;  $p_{\text{ф}}$  — плотность раствора тринатрийфосфата, кг/м<sup>3</sup>.

Если в процессе эксплуатации вести точный учет количества расходуемого фосфата, то, пользуясь формулами (7-13) или (7-14), можно определить среднюю жесткость питательной воды, мг-экв/кг, за некоторый промежуток времени  $\Delta t$ :

$$\mathcal{K}_0 = \frac{10 \Phi_2 \Delta t C_{\text{ф}} - D_{\text{пн}} \Delta t}{28,5 D_{\text{пн}} \Delta t}; \quad (7-16)$$

$$\mathcal{K}_0 = \frac{10 \Phi'_2 \Delta t C_{\text{ф}} - D_{\text{п}} \Delta t p_{\text{п}}}{28,5 D_{\text{п}} \Delta t (1 + p_n)}, \quad (7-17)$$

где произведения  $\Phi_2 \Delta t$ ,  $D_{\text{пн}} \Delta t$  и  $D_{\text{п}} \Delta t$  означают соответственно расход фосфата, м, количество пара, т, и



количество поданной в котлы питательной воды, т, за промежуток времени  $\Delta t$ , ч. Следует иметь в виду, что подобные расчеты могут дать удовлетворительные результаты лишь при условии достаточно точного определения входящих в правую часть равенств величин за некоторый промежуток времени.

Концентрация раствора фосфата  $C_{\phi}$ , %, подаваемого в котел, и производительность насоса-дозатора  $q_{н.д.}$  л/ч, связаны между собой зависимостью

$$C_{\phi} = \frac{100\Phi_3}{q_{н.д.} \Delta t} \quad (7-18)$$

Поэтому концентрацию раствора фосфата нельзя выбирать произвольно, без учета производительности насоса-дозатора и расхода фосфата  $\Phi_3$ . Целесообразно значение  $C_{\phi}$  принимать таким, чтобы насосы-дозаторы работали с нагрузкой 75—80% номинальной.

Объем баков  $V_6$ , м<sup>3</sup>, может быть определен по формуле

$$V_6 = 1,3 \frac{\Phi_3 t_1}{10 C_{\phi} \Delta t}, \quad (7-19)$$

где  $t_1$  — длительность периода между двумя последовательными заполнениями бака, ч.

Таблица 7-1

Снижение щелочности питательной воды при использовании кислых фосфатов

| Вещество                  | Снижение щелочности, мг-экв/л, при нейтрализации до |                          | Вещество                                                                       | Снижение щелочности, мг-экв/л, при нейтрализации до |                          |
|---------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|
|                           | $\text{Na}_2\text{HPO}_4$                           | $\text{Na}_3\text{PO}_4$ |                                                                                | $\text{Na}_2\text{HPO}_4$                           | $\text{Na}_3\text{PO}_4$ |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ | —                                                   | 0,01 ф                   | $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$<br>( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) <sub>3</sub> | $3,5 \cdot 10^{-2}$ ф                               | 0,014 ф                  |
| $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | 0,01 ф                                              | 0,02 ф                   |                                                                                | 0,01 ф                                              | 0,02 ф                   |

Кроме тринатрийфосфата, применяют и некоторые другие фосфаты: динатрийфосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , гексаметафосфат натрия  $(\text{NaPO}_3)_6$ , триполифосфат натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , пиродифосфат натрия  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Полифосфаты в водных растворах подвергаются гидролизу и переходят в кислые ортофосфаты  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Это означает, что при употреблении перечисленных фосфатов снижается щелочность питательной воды на некоторое значение, определяемое по табл. 7-1. В ней ф

означает количество фосфата, г/т пара, в пересчете на  $\text{PO}_4^{3-}$ , которое определяется по формуле

$$\Phi = 28,5 J_0 (p_{\text{ш}} + 1) + p_{\text{ш}} i.$$

При режиме чисто фосфатной щелочности избыток фосфатов в котловой воде  $i$ , мг/кг, зависит от щелочности  $\text{Щ}_{\text{п.в.}}$ , жесткости  $J_0$  питательной воды и нейтрализующей способности кислых фосфатов  $n$ , под которой понимают число эквивалентов  $\text{NaOH}$ , необходимых для нейтрализации одного моля  $\text{PO}_4^{3-}$ :

$$i = \frac{95}{p_{\text{ш}}} \left( \frac{\text{Щ}_{\text{п.в.}} - 0,1 J_0}{n} - 0,3 J_0 \right). \quad (7-20)$$

Если в котловой воде фосфаты присутствуют только в виде  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , то при режиме чисто фосфатной щелочности соотношение будет следующее:

$$40 \text{Щ}'_{\text{к.в.}} = 0,42 i$$

или

$$40 \text{Щ}''_{\text{к.в.}} = 0,84 i,$$

где  $\text{Щ}''_{\text{к.в.}}$ ,  $\text{Щ}'_{\text{к.в.}}$  — щелочность котловой воды соответственно общая и по фенолфталеину, мг-экв/кг.

Так как режим, отвечающий этим соотношениям, трудно выдержать, то на практике стремятся придерживаться режимов, удовлетворяющих следующему условию:

$$40 \text{Щ}''_{\text{к.в.}} \leq 0,84 i.$$

Пример

7-6. По анализу концентрация в котловой воде  $\text{SiO}_3^{2-}$  составляет 10 мг/кг и  $\text{SO}_4^{2-}$  50 мг/кг. Определить избыток фосфатов  $\text{PO}_4^{3-}$ , если котел не оборудован устройствами ступенчатого испарения.

Решение. Подставив численные значения в формулу (7-10), получим:

$$i = 5 + 0,1 \cdot 10 + 0,01 \cdot 50 = 6,5 \text{ мг/кг.}$$

7-7. Определить количество 12-водного тринатрийфосфата, которое необходимо ввести в подготовленный к пуску котел, оборудованный ступенчатым испарением и имеющий водяной объем 70 м<sup>3</sup>. Концентрация в котловой воде чистого отсека  $\text{SiO}_3^{2-}$  равна 15 и  $\text{SO}_4^{2-}$  114 мг/кг.

Решение. Вначале по формуле (7-10) определяем необходимый избыток фосфатов, который будет равен

$$i = 3 + 0,1 \cdot 15 + 0,01 \cdot 114 = 5,64 \text{ мг/кг.}$$

Затем, подставив численные значения в формулу (7-11), найдем количество фосфата:

$$\Phi_1 = \frac{70 \cdot 5,64}{25 \cdot 10} = 1,58 \text{ кг.}$$

где  $C_\phi$  принята равной 25% (для  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).

7-8. Установленные в котельной три котла паропроизводительностью 150 т/ч каждый, не оборудованные устройствами ступенчатого испарения, питаются водой жесткостью 8 мкг-экв/кг. Определить расход, кг/сут, тринатрийфосфата на все котлы, а также то его количество в процентах, которое удаляется с продувочной водой. Концентрация в котловой воде  $\text{SiO}_2^{2-}$  61 мг/кг,  $\text{SO}_4^{2-}$  346 мг/кг, продувка  $p_n = 3\%$ . Значение  $C_\phi$  принять равным 23,8%.

Решение. Необходимый избыток фосфатов  $i$  в соответствии с формулой (7-10) равен

$$i = 5 + 0,1 \cdot 61 + 0,01 \cdot 346 = 14,6 \text{ мг/кг.}$$

Для определения расхода фосфата используем формулу (7-14), поскольку продувка приведена в процентах от паропроизводительности котла. Подставив численные значения величин, найдем расход фосфата на все три котла:

$$\Phi' = \frac{3 \cdot 150}{10 \cdot 23,8} (28,5 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,03 + 0,03 \cdot 14,6) = 1,27 \text{ кг/ч,}$$

или 30,5 кг в сутки.

На умягчение воды, т. е. на связывание накипесобразователей, расходуется 0,44 кг/ч, или  $(0,44/1,27) \cdot 100 = 34,6\%$ , остальное количество уходит с продувочной водой.

7-9. За  $\Delta t = 120$  ч работы котельной, рассмотренной в примере 7-8, израсходовано 180 кг тринатрийфосфата с содержанием  $\text{PO}_4^{3-} = 24,5\%$ . За этот период средние значения  $i$  и  $p_n$  были равны:  $i = 17,2$  мг/кг и  $p_n = 3,1\%$ . Средняя нагрузка котельной по пару составляла 432 т/ч. Определить среднюю жесткость питательной воды.

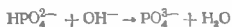
Решение. Для определения жесткости питательной воды воспользуемся формулой (7-17). При этом следует учесть, что  $\Phi_2 \Delta t = 180,0$  кг. Находим

$$Ж_0 = \frac{10 \cdot 180 \cdot 24,5 - 432 \cdot 120 \cdot 0,031 \cdot 17,2}{28,5 \cdot 432 \cdot 120 \cdot 1,031} = 0,011 \text{ мг-экв/кг.}$$

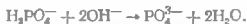
Следовательно, в отдельные периоды времени жесткость питательной воды была заметно больше того значения (8 мкг-экв/кг), которое приведено в предыдущей задаче по данным разовых определений.

7-10. В котлах поддерживается режим чисто фосфатной щелочности. Определить и быток  $\text{PO}_4^{3-}$  в котловой воде  $i$ , мг/кг, необходимый для нейтрализации щелочности питательной воды  $\Delta \text{Щ}_{\text{п. в.}}$ , мг-экв/кг.

**Решение.** Нейтрализация щелочи, например динатрийфосфатом происходит по реакции



или моноватрийфосфатом



Нейтрализующая способность динатрийфосфата равна единице, моноватрийфосфата — двум. Концентрации  $\text{PO}_4^{3-}$  в питательной воде, необходимая для нейтрализации  $\Delta\text{Щ}$ , будет равна.

$$I_{\text{п.в.}} = \frac{95}{n} \Delta\text{Щ},$$

где  $n$  — нейтрализующая способность кислых фосфатов  
В свою очередь

$$\Delta\text{Щ} = \text{Щ}_{\text{к.в.}} - 0,4\text{Ж}_0,$$

где  $\text{Ж}_0$  — жесткость питательной воды, мг-экв/кг; 0,4 — коэффициент, учитывающий количество щелочи и фосфатов, израсходованных на образование гидроксилпатита.

Избыток  $\text{PO}_4^{3-}$ , мг/кг, в котловой воде составит:

$$I = \frac{95 \cdot 100}{n p_{\text{п}}} (\text{Щ}_{\text{к.в.}} - 0,4\text{Ж}_0). \quad (7-20\text{а})$$

**7-11** Щелочность питательной воды составляет 12 а жесткость 3 мг-экв/кг. Котлы работают на режиме чисто фосфатной щелочности с продувкой 3% и нормативным избытком  $\text{PO}_4^{3-}$ , равным 30 мг/кг. Определить возможность поддержания нуля гидратного режима при фосфатировании котловой воды.

**Решение.** Нейтрализация щелочности протекает по реакции



т. е.  $n=1$ . Тогда по уравнению (7-20а) найдем  $I=34$  мг/кг, что превышает норматив. Следовательно, необходимо использовать смесь кислых фосфатов, например ди- и монофосфата натрия в таком соотношении, чтобы

$$n = \frac{95 \cdot 100}{p_{\text{п}} C_{\text{п}}^{\text{н}} \text{PO}_4^{3-}} (\text{Щ}_{\text{к.в.}} - 0,4\text{Ж}_0),$$

где  $C_{\text{п}}^{\text{н}} \text{PO}_4^{3-}$  — нормативная концентрация фосфатов, мг/кг.

Подставляя заданные значения, найдем  $n=1,14$ . Следовательно, мы можем составить равенство  $1+2x=1,14$ , откуда доля моноватрийфосфата будет равна  $x=(1,14-1)/2=0,07$ . Таким образом, чтобы получить смесь с  $n=1,14$ , следует на каждый моль  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  взять 0,07 моля  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , т. е.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0,07 \text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

7-29. Определить количество тринатрийфосфата (второй сорт, ГОСТ 201-76), которое необходимо подать в подготовленную к пуску котел, чтобы создать в котловой воде необходимый избыток фосфата  $i=18$  мг/кг. Объем воды в котле равен  $60 \text{ м}^3$ .

7-30. По условиям задачи 7-29 определить, какая часть тринатрийфосфата, %, будет связана кальцием, содержащимся в залитой в котел воде, если кальцевая жесткость равна  $10 \text{ мкг-экв/кг}$ . Расчет вести на трикальцийфосфат.

Ответ: 1,76%

7-31. Формула (7-11) приближенная, так как в ней не учитывается расход фосфата на связывание накипеобразователей, содержащихся в залитой в котел воде. По условиям задачи 7-30 ошибка составляет 1,76%. Вывести точную формулу, учитывающую жесткость заливаемой в котел воды.

$$\text{Ответ: } \Phi_1 = \frac{V_k}{10C_{\Phi}(1 - Ж_{\text{оэ}})}.$$

7-32. В воду, подаваемую в котел при его заполнении, равномерно ввели  $10 \text{ л}$  раствора тринатрийфосфата концентрацией  $5,0\%$ , считая на  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $\rho_{\Phi}=1,0 \text{ г/см}^3$ ). После заполнения котла было установлено, что концентрация в котловой воде  $\text{PO}_4^{3-}$  равна  $5,8 \text{ мг/кг}$ . Определить водяной объем котла.

Ответ:  $50 \text{ м}^3$ .

7-33. Определить расход, кг ч, тринатрийфосфата (первый сорт, ГОСТ 201-76) для котла паропроизводительностью  $150 \text{ т ч}$ . Концентрация в котловой воде  $\text{SiO}_3^{2-}$   $40 \text{ мг/кг}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$   $250 \text{ мг/кг}$ . Жесткость питательной воды равна  $12 \text{ мкг-экв/кг}$ , ступенчатое испарение отсутствует, продувка равна  $3,6\%$ .

7-34. После капитального ремонта готовится к пуску котел, водяной объем которого неизвестен. Можно ли и каким образом, пользуясь формулой (7-11), определить вначале водяной объем котла  $V_k$ , а затем и количество тринатрийфосфата, которое необходимо в него ввести?

7-35. Определить годовую ( $8760 \text{ ч}$ ) расход тринатрийфосфата котельной, оборудованной котлами, суммарная паропроизводительность которых составляет  $750 \text{ т/ч}$ .

При расчете пользоваться следующими данными: жесткость питательной воды 9 мкг-экв/кг, среднее значение продувки 2,5%,  $i=25$  мг/кг, содержание  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в техническом продукте составляет 93%.

Ответ: 24,5 т.

7-36. По отчетным данным котельной, оборудованной тремя однотипными котлами, месячный (740 ч) расход тринатрийфосфата составил 1200 кг. Среднемесячные данные остальных параметров следующие. Жесткость питательной воды 10 мкг-экв/кг, избыток фосфат-ионов в котловой воде 40 мг/кг, паропроизводительность каждого котла 180 т/ч, продувка котлов 2%. Содержание  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  в техническом продукте 41%. Считая остальные данные верными, проверить правильность указанного расхода фосфата.

Ответ: в действительности  $\Phi_3=1085$  кг.

7-37. Как указано в предыдущей задаче, за месяц в котельной было израсходовано 1085 кг тринатрийфосфата. Используя данные этой задачи, определить количество фосфата, которое выведено из котлов с продувочной водой.

Ответ: 910 кг.

7-38. Установленные в котельной два котла производительностью 180 т/ч каждый обслуживает один насос-дозатор раствора тринатрийфосфата. Чему равна производительность этого насоса, л/ч, при концентрации раствора фосфата 2% ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), жесткости питательной воды 8 мкг-экв/кг, избытке  $\text{PO}_4^{3-}$  в котловой воде 24 мг/кг, продувке  $p_n=4\%$  и плотности раствора 1,0 г/см<sup>3</sup>.

Ответ: 37,5 л/ч.

7-39. Производительность одноплунжерного насоса-дозатора типа НД-60В равна 60 л/ч. Сколько котлов паропроизводительностью 200 т/ч каждый может обслужить этот насос-дозатор при концентрации раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4=5\%$ ;  $i=20$  мг/кг;  $J_0=10$  мкг-экв/кг;  $\rho_f=1,05$  кг/л и  $p_n=5\%$ ?

Ответ: 7 котлов.

7-40. Два котла производительностью 170 т/ч каждый обслуживает один насос-дозатор раствора фосфата. Какую следует принять концентрацию раствора тринатрийфосфата, чтобы нагрузка насоса-дозатора составляла 50 л/ч. Водный режим котлов характеризуется следующими данными:  $i=15$  мг/кг;  $p_n=2,5\%$ ;  $J_0=$

$\equiv 12$  мкг-экв/кг. Плотность раствора принять равной  $1000 \text{ кг/м}^3$ .

Ответ:  $C_{\text{ф}} = 0,88\%$ .

7-41. Гидроксилapatит имеет формулу  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{Ca}(\text{OH})_2$ , а фосфорит —  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Найти для этих соединений отношение  $C_{\text{Ca}^{2+}}/C_{\text{PO}_4^{3-}}$ , показывающее, сколько эквивалентов  $\text{PO}_4^{3-}$  приходится на один эквивалент  $\text{Ca}^{2+}$ .

7-42. В котельной установлено шесть котлов производительностью  $180 \text{ т/ч}$  каждый. Определить концентрацию раствора фосфата, при которой в сутки расходовалось бы не больше  $2,5 \text{ м}^3$  раствора. При расчете принять  $i = 65 \text{ мг/кг}$ ;  $J_0 = 10 \text{ мкг-экв/кг}$ ;  $\rho_{\text{п}} = 3\%$ ;  $\rho_{\text{ф}} = 1050 \text{ кг/м}^3$ .

Ответ:  $3,90\%$ .

7-43. Котельная расходует в сутки  $\Phi$ , кг,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Определить объем раствора  $V_{\text{р}}$ , получающийся при растворении  $\Phi$ , кг, тринатрийфосфата, если заданная концентрация его равна  $C_{\text{ф}}$ , %, и плотность раствора  $\rho_{\text{ф}}$ ,  $\text{кг/м}^3$ .

7-44. В процессе эксплуатации избыток  $\text{PO}_4^{3-}$  в котловой воде начал заметно повышаться. Назовите возможные причины этого и меры, которые необходимо принять.

7-45. В котельной установлено три котла паропроизводительностью  $120$ ,  $150$  и  $200 \text{ т/ч}$ . Определить расход,  $\text{л/ч}$ , раствора тринатрийфосфата концентрацией  $3\%$  для каждого котла, если  $i = 20 \text{ мг/кг}$ ;  $J_0 = 10 \text{ мкг-экв/кг}$ ;  $\rho_{\text{ф}} = 1,0 \text{ кг/л}$ ;  $\rho_{\text{п}} = 5\%$ .

Ответ:  $8,9$ ;  $11,2$ ;  $14,8 \text{ л/ч}$ .

7-46. По условиям предыдущей задачи найти концентрацию раствора тринатрийфосфата для каждого котла, если расход этого раствора, подаваемого в каждый котел, составляет  $15 \text{ л/ч}$ .

Ответ:  $3,0$ ;  $3,8$ ;  $5,07\%$ .

7-47. При концентрации раствора тринатрийфосфата  $C_{\text{ф}}$ , %, в котлы подавалось  $V_1$ ,  $\text{л/ч}$ . Вновь приготовленный раствор имел концентрацию  $C'_{\text{ф}} < C_{\text{ф}}$ , и количество его, подаваемое в котлы, увеличилось до  $V_2$ ,  $\text{л/ч}$ . Во сколько раз  $V_2$  стало больше  $V_1$ , если все прочие условия остались без изменения?

7-48. Какова должна быть жесткость питательной воды, чтобы при избытке  $\text{PO}_4^{3-}$  в котловой воде  $i$ ,  $\text{мг/кг}$ ,

и продувке котла  $p_n$ , %, расход тринатрийфосфата на осаждение накипеобразователей был равен его количеству, удаляемому с продувочной водой, если считать всю жесткость кальцевой.

$$\text{Ответ: } Ж_0 = \frac{p_n^i}{28,5 (100 + p_n)}.$$

7-49. Для котельной, оборудованной котлами, суммарная паропроизводительность которых равна  $\Sigma D_n$ , т/ч, был проведен расчет требуемого количества тринатрийфосфата, кг, на квартал по следующей формуле:

$$\Phi' = \Sigma D_n [54,7 Ж_0 (1 + p_n) + p_n i] T,$$

где 54,7 — эквивалент  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;  $i$  — избыток  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  в котловой воде, мг/кг;  $T$  — число часов работы котельной в квартал.

В действительности оказалось, что подсчитанное количество товарного тринатрийфосфата  $\Phi$  почти в 2 раза меньше необходимого. В чем ошибка?

7-50. Определить количество технического тринатрийфосфата, содержащего 39,7%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , которое необходимо загрузить в подготовленный к пуску котел с водяным объемом 70 м<sup>3</sup>. Концентрация в питательной воде

$$\text{SiO}_3^{2-} = 1,5 \text{ мг/кг и } \text{SO}_4^{2-} = 30 \text{ мг/кг.}$$

Продувка  $p$  — 3%. Ступенчатым испарением котел не оборудован.

Ответ: 9,27 кг.

7-51. Продувка парового котла паропроизводительностью  $D_n$ , т/ч, составляет  $p_n$ , %. Жесткость питательной воды равна  $Ж_0$ , мг-экв/кг. Определить расход технического тринатрийфосфата  $\Phi$ , кг/ч, если содержание  $\text{PO}_4^{3-}$  в нем равно  $C_\Phi$ , %, и избыток  $\text{PO}_4^{3-}$  в котловой воде составляет  $i$ , мг/кг.

7-52. Взамен заказанного тринатрийфосфата был доставлен пирофосфат натрия. Определить а) расход  $\text{NaOH}$  на подщелачивание 1 кг пирофосфата натрия (безв. дного); б) расход пирофосфата, если для  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  он составлял  $a$ , кг/ч.

Ответ: а) 0,3 кг; б) 0,81 а, кг/ч.

7-53. Общая щелочность питательной воды котлов высокого давления составляет 0,5 мг-экв/кг. Можно ли в этих условиях создать режим чисто фосфатной ще-



лочности котловой воды при использовании триполифосфата  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , если значение  $i$  для чистого отсека не должно превышать 10 мг/кг, продувка котла составляет 2%, а производительность солевого отсека — 15% производительности котла?

7-54. Избыток фосфатов в котловой воде котла без ступенчатого испарения при режиме чисто фосфатной щелочности не должен превышать 15 мг/кг. Определить минимально допустимую общую щелочность питательной воды при использовании гексаметафосфата натрия (а) и динатрийфосфата (б).

Ответ: а) примерно 10 мг-экв/кг;

б) примерно 4,5 мкг-экв/кг.

7-55. Показать, что при использовании гексаметафосфата натрия и мононатрийфосфата снижение щелочности питательной воды составит:

$$\Delta \text{Щ} = 0.02[28,5 \text{Ж}_0(p_{\text{п}} + 1) + p_{\text{п}} i].$$

7-56. При растворении гексаметафосфата  $(\text{NaPO}_3)_6$  происходит его гидролиз с образованием кислых ортофосфатов. Сколько эквивалентов  $\text{NaOH}$  необходимо затратить на 1 г-ион  $\text{PO}_4^{2-}$  для нейтрализации этих фосфатов до  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ?

### 7-3. ЩЕЛОЧЕНИЕ КОТЛОВОЙ ВОДЫ

При эксплуатации иногда возникает необходимость в щелочении котловой воды, т. е. в добавлении к питательной воде, подаваемой в котел, различных щелочных соединений. На практике щелочение котловой воды применяют при питании котлов мягкой водой (конденсатом, смесью конденсата и умягченной катионированием воды), а также в том случае, когда питательная вода обладает повышенной жесткостью. В первом случае необходимость щелочения вызывается производственными требованиями, специфичными для данной установки (например, низким значением рН питательной воды, необходимою нейтрализовать аммониевые соли сильных кислот, если они присутствуют в питательной воде, или повысить щелочность котловой воды для нейтрализации кислых фосфатов и т. п.). Во втором случае щелочение проводят для того, чтобы предотвратить образование твердых накипных отложений. Это мероприятие

известно под названием «внутренней тепловой обработки воды».

Количество щелочного реагента, которое необходимо ввести в питательную воду при питании котлов мягкой водой, может быть определено по следующим формулам:

$$q'_{\text{щ}} = \frac{p_n}{p_n + 1} \text{Щ}'_{\text{к.в}} - \text{Щ}''_{\text{п.в}} \quad (7-21)$$

или

$$q''_{\text{щ}} = \left( \frac{p_n}{p_n + 1} \text{Щ}'_{\text{к.в}} - \text{Щ}''_{\text{п.в}} \right) \text{Э}, \quad (7-22)$$

где  $\text{Щ}'_{\text{к.в}}$  — требуемая или допустимая щелочность котловой воды, мг-экв/кг;  $\text{Щ}''_{\text{п.в}}$  — фактическая (до подщелачивания) щелочность питательной воды, мг-экв/кг; Э — эквивалент данного щелочного реагента.

В этих формулах выражение  $\left( \frac{p_n}{p_n + 1} \text{Щ}'_{\text{к.в}} \right)$  определя-

ет величину щелочности питательной воды, при которой щелочность котловой воды равна  $\text{Щ}'_{\text{к.в}}$ , если продувка равна  $p_n$ .

В качестве щелочного реагента для подщелачивания мягкой питательной воды обычно применяют чистый натр. Использование кальцинированной воды или бикарбоната натрия ограничивается или делается нецелесообразным вследствие термического и гидролитического разложения этих соединений в котле, что приводит к загрязнению пара углекислотой. Повышенное содержание углекислоты в паре нежелательно, так как это может вызвать углекислотную коррозию конденсат-

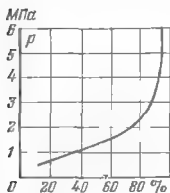


Рис 7-1. Разложение  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в зависимости от давления в котле

ного тракта. Быстрота гидролитического разложения кальцинированной соды зависит от температуры котловой воды, которая, как известно, зависит от давления пара в котле (рис. 7-1). Если щелочность питательной воды характеризуется соотношением  $\text{Щ}_0 = \text{Щ}_\text{к} + \text{Щ}_\text{б}$ , то коли-

чество переходящей в пар углекислоты, мг/кг, будет равно:

$$C_{\text{CO}_2} = 22 [\text{Щ}_6(1 + \alpha) + \alpha \text{Щ}_\kappa]. \quad (7-23)$$

Если  $\text{Щ}_0 = \text{Щ}_\Gamma + \text{Щ}_\kappa$ , то

$$C_{\text{CO}_2} = 22\alpha \text{Щ}_\kappa$$

где  $\alpha$  — степень гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , выраженная в долях.

Внутрикотловая обработка жесткой питательной воды, как правило, применима только для неэкранированных котлов с давлением пара меньше 1,6 МПа, работающих на твердом топливе. Сущность ее заключается в том, что поступающие в котел накипеобразователи  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  под действием щелочных реагентов связываются в труднорастворимые соединения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , выпадающие в виде шлама. Тем самым предотвращается образование в котле твердых накипных отложений.

Для получения удовлетворительных результатов необходимо поддерживать определенную щелочность котловой воды, т. е. концентрацию реагентов-осадителей. Поэтому при пуске заполненного питательной водой водяного объема  $V_{\text{к}}$ , м<sup>3</sup>, в него вводят реагенты-осадители, количество которых, кг, определяют по формуле

$$q_p = J_{\text{п.к}} \mathcal{E} V_{\text{к}} \cdot 10^{-3}. \quad (7-24)$$

В дальнейшем в процессе эксплуатации количество реагентов, мг-экв/кг или кг/ч, которое необходимо вводить в котел, определяют по следующим формулам:

$$q'_p = J_{\text{п.к}} (1 + p_{\text{п}}) + p_{\text{п}} \text{Щ}_{\text{к.в}} \quad (7-25)$$

или

$$q''_p = D_{\text{п}} \cdot 10^{-3} [J_{\text{п.к}} (1 + p_{\text{п}}) + p_{\text{п}} \text{Щ}_{\text{к.в}}] \mathcal{E}. \quad (7-26)$$

При внутрикотловой обработке образуется шлам, количество которого равно:

$$B' = D_{\text{п}} (1 + p_{\text{п}}) (50 J_{\text{Ср}} + 29 J_{\text{Mg}}); \quad (7-27)$$

$$B'' = \frac{1 + p_{\text{п}}}{p_{\text{п}}} J_{\text{с}} \mathcal{E},$$

где  $B'$  — количество шлама, поступающее в котел, г/ч;  $B''$  — концентрация шлама в котловой воде, мг/кг;  $\mathcal{E}$  — среднее значение эквивалента для суммы ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ );  $J_{\text{с}} = 50 - 29 x$ , где  $x$  — доля магния в общей жесткости.

7-12. Определить суточный расход едкого натра на щелочение питательной воды котельной, оборудованной четырьмя котлами паропроизводительностью 150 т/ч каждый. Исходные данные следующие:  $p_n = 3\%$ ;  $Щ'_{кв} = 8$  мг-экв/кг;  $Щ'_{пв} = 200$  мкг-экв/кг.

Решение. Подставив приведенные значения в формулу (7-22), определим расход NaOH на 1 т питательной воды

$$q'_{пв} = \left( \frac{0,03}{1,03} 8 - 0,2 \right) \cdot 40 = 1,32 \text{ г/т}$$

Следует обратить внимание на то, чтобы все входящие в формулу величины были выражены в соответствующих единицах измерения.

7-13. Общая щелочность питательной воды состоит из бикарбонатной  $Щ_б = 0,15$  и карбонатной  $Щ_к = 0,2$  мг-экв/кг. Определить количество  $\text{CO}_2$  в паре котлов, работающих при давлении 3,0 МПа.

Решение. По графику, представленному на рис. 7-1, определим степень разложения карбоната натрия в котле, которая для этого давления равна 0,9. Тогда по формуле (7-23) получим:

$$C_{\text{CO}_2} = 22 (0,15 \cdot 1,9 + 0,9 \cdot 0,2) = 10,23 \text{ мг/кг.}$$

7-14. Промышленная котельная оборудована двумя котлами паропроизводительностью 3 т/ч каждый. Питательной водой служит речная вода с жесткостью общей 2,6 и карбонатной 1,3 мг-экв/кг. Определить расход кальцинированной соды, кг/ч, и концентрацию шлама в котловой воде при  $p_n = 5\%$ ,  $Щ_{кв} = 10$  мг-экв/кг и  $Э_0 = 43$ .

Решение. Доза соды равна:

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (Ж_0 - Щ_{пв}) (1 + p_n) + p_n Щ_{кв} = \\ = 1,3 \cdot 1,05 + 0,05 \cdot 10 \approx 1,87 \text{ мг-экв/кг.}$$

Тогда расход кальцинированной соды составит:

$$q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1,87 \cdot 53 \cdot 2 \cdot 3}{1000} = 0,6 \text{ кг/ч.}$$

Ежечасно в котле образуется следующее количество шлама:

$$B' = 3(1 + 0,05) \cdot 2,6 \cdot 43 = 352 \text{ г/ч,}$$

концентрация которого в котловой воде достигнет

$$B'' = (1,05/0,05) \cdot 2,6 \cdot 43 = 2348 \text{ мг/кг.}$$

#### ЗАДАЧИ

7-57. В котельной, оборудованной тремя котлами производительностью 120 т/ч пара каждый, возникла необходимость повысить щелочность котловой воды на 3 мг-экв/кг путем подщелачивания питательной воды каустической содой. Определить расход соды за квартал (2190 ч), если продувка составляет 3%.

Ответ: 2830 кг

7-58. Котел паропроизводительностью 200 т/ч работал на питательной воде, подщелачиваемой каустической содой. Щелочность котловой воды составляла при этом 4 мг-экв/кг. Очередной анализ показал повышение щелочности котловой воды до 6 мг-экв/кг, что явилось следствием увеличения дозы щелочи, подаваемой в питательную воду. Определить, насколько возросла доза реагента, если  $p_n=2,5\%$ .

Ответ: 49,0 мкг-экв/кг.

7-59. Насколько необходимо повысить щелочность питательной воды, чтобы при продувке  $p_n=5\%$  щелочность котловой воды увеличилась с 7 до 10 мг-экв/кг.

Ответ: 0,146 мг-экв/кг.

7-60. В котельной, оборудованной тремя котлами паропроизводительностью 150 т/ч каждый и  $p_n=3,2\%$  и двумя котлами паропроизводительностью 180 т/ч каждый и  $p_n=2,8\%$ , осталось всего 500 кг едкого натра. Определить, на сколько часов работы станции хватит этого количества реагентов, если питательная вода всех котлов подщелачивается на 200 мкг-экв/кг.

Ответ: 77 ч.

7-61. Котел, водяной объем которого 70 м<sup>3</sup>, должен быть подвергнут щелочению, для чего необходимо создать в котловой воде концентрацию едкого натра, равную 1%. Сколько килограммов этого реагента необходимо подать в котел, если плотность раствора принять 1050 кг/м<sup>3</sup>.

7-62. На станции имеется раствор едкого натра, концентрация в котором NaOH равна 35% ( $\rho_{\text{рр}}=1,380 \text{ кг/л}^3$ ). Определить объем реагента, который необходимо подать в котел, чтобы получить в нем 1%-ный раствор NaOH с  $\rho_{\text{рр}}=1000 \text{ кг/м}^3$ . Объем залитой в котел воды составляет 60 м<sup>3</sup>.

Ответ: 1,25 л.

7-63. Определить дозу едкого натра, мг-экв/кг, необходимую для того, чтобы при продувке  $p_n, \%$ , увеличить щелочность котловой воды до  $Щ, \text{ мг-экв/кг}$ . Начальная, т. е. до присадки реагента, щелочность питательной воды составляет  $Щ_{\text{п.в}}, \text{ мг-экв/кг}$ .

7-64. Котел, водяной объем которого 6,5 м<sup>3</sup>, заполняют водой, некарбонатная жесткость которой равна 1,4 мг-экв/кг. В воду равномерно поступает раствор кальциированной соды концентрацией 200 мг-экв/кг. Определить объем, л, содового раствора, который необ-

ходимо подать в котел, чтобы удалить жесткость и создать избыточную щелочность в размере 8 мг-экв/кг. Учесть, что объем заливаемой в котел воды меньше  $6,5 \text{ м}^3$  на объем щелочного раствора, подаваемого в котел.

Ответ: 292 л.

7-65. Какую концентрацию, %, раствора кальцинированной соды следует принять, чтобы по условиям задачи 7-64 объем раствора, подаваемого в котел, составлял 10% водяного объема котла. Плотность раствора принять равной  $10^3 \text{ кг/м}^3$ .

Ответ: примерно 0,5%.

7-66. В котельной установлено четыре котла низкого давления. Питательной водой служит смесь конденсата и сырой воды, общая жесткость которой 1,7 и карбонатная 1,0 мг-экв/кг. Определить расход, кг/ч,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , если продувка котлов составляет 5%, а щелочность котловой воды 10 мг-экв/кг. Паропроизводительность каждого котла равна 4 т/ч.

Ответ: 1,05 кг/ч.

7-67. По условиям задачи 7-66 найти необходимый объем бака для приготовления раствора кальцинированной соды в объеме суточной потребности при концентрации его 3% и  $\rho_r \approx 1,0 \text{ г/см}^3$ . Бак заполняют до 75% его полного объема.

Ответ: 1120 л.

7-68. В котельной, оборудованной шестью котельными агрегатами давлением 1,0 МПа и паропроизводительностью 5 т/ч каждый, осуществляется внутрикотловая

обработка воды. Некарбонатная жесткость питательной воды равна 2 мг-экв/кг. Определить годовой (8000 ч) расход кальцинированной соды, если  $\text{Щ}_{\text{к.в}} = 10 \text{ мг-экв/кг}$  и  $\rho_{\text{п}} = 5\%$ .

Ответ: 33,0 т.

7-69. Определить условия, которые необходимо создать, чтобы дозирование раствора, осуществляемое по схеме рис. 7-2, было равномерным, т. е. чтобы в равные проме-

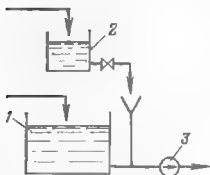


Рис. 7-2. Схема дозирования раствора реагента.

1 — бак питательной воды, 2 — расходный бак с раствором реагента; 3 — питательный насос.

жутки времени поступало одно и то же количество раствора.

7-70. В котел паропроизводительностью 3 т/ч вводят смесь реагентов в следующем эквивалентном отношении:  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}=4/1$ . Определить расход, г/ч, едкого натра, если  $\text{Ш}_{\text{к.в}}=8$  мг-экв/кг;  $\text{Ж}_{\text{н.к}}=4$  мг-экв/кг;  $p_{\text{п}}=4\%$ .

Ответ: 107,5 г/ч.

7-71. Котлы давлением 1,0 МПа промышленной котельной питаются смесью сырой воды (60%) и конденсата. Качество сырой воды характеризуется следующими данными, мг-экв/кг:  $\text{Ж}_0=3,8$ ;  $\text{Ж}_{\text{к}}=2,1$ ;  $\text{Ж}_{\text{св}}=2,5$ . Определить концентрацию  $\text{CO}_2$  в паре при условии, что в качестве реагента используется  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Ш}_{\text{к.в}}=10$  мг-экв/кг;  $p_{\text{п}}=5\%$ . Содержанием свободной углекислоты в питательной воде пренебречь.

Ответ: 39,4 мг/л.

7-72. По условиям задачи 7-71 определить количество вносимого в котел питательной водой шлама (а) и концентрацию его, мг/кг, в котловой воде (б), если суммарная паропроизводительность котельной составляет 20 т/ч.

Ответ: а) 2,05 кг/ч; б) 2050 мг/л.

7-73. На известково-катионитную водоочистку электростанции вода подается из заводского пруда, в который поступают сточные воды коксохимического завода, содержащие аммониевые соли соляной и серной кислот. В период максимальной концентрации этих солей в прудовой воде отмечается заметное снижение щелочности котловой воды. Объяснить это явление.

7-74. Питательной водой котлов служит смесь а % умягченной натрий-катионированной воды и  $(1-a)\%$  конденсата. Допустимая щелочность котловой воды при продувке  $p_{\text{п}}$ , %, равна  $\text{Ш}_{\text{к.в}}$ , мг-экв/кг. Учитывая, что при натрий-катионировании щелочность умягченной воды определяется карбонатной жесткостью исходной воды, определить для этих условий то значение  $\text{Ж}_{\text{к}}$ , которое допустимо при предельных значениях продувки и щелочности котловой воды, равных  $p_{\text{п}}$  и  $\text{Ш}_{\text{к.в}}$ .

Ответ:  $\text{Ж}_{\text{к}} = \frac{p_{\text{п}}}{100 + p_{\text{п}}} \frac{\text{Ш}_{\text{к.в}}}{a}$ .

## ВОДНЫЙ РЕЖИМ ПАРОВЫХ КОТЛОВ

## 8-1. КАЧЕСТВО ПИТАТЕЛЬНОЙ ВОДЫ. ПАРОВОДЯНОЙ БАЛАНС

Пароводяной цикл электростанции включает многие потоки пара, воды и конденсата. Идеальным следует считать такой пароводяной цикл, при котором весь пар, вырабатываемый котлами, после использования его энергии возвращается в питательную систему котлов в виде конденсата. В действительности в процессе эксплуатации часть конденсата или пара теряется:

$$P_k = P_z + P_{ст} = \Sigma D_{п} - Q_k, \quad (8-1)$$

где  $P_k$  — суммарные потери конденсата и пара;  $P_z$ ,  $P_{ст}$  — потери пара и конденсата соответственно заводскими и внутристанционными потребителями;  $\Sigma D_{п}$  — суммарная паропроизводительность котельной;  $Q_k$  — общее количество конденсата, возвращаемого в котлы.

Потери пара и конденсата обычно восполняют смягченной водой, хотя в отдельных случаях эти потери могут быть компенсированы и дистиллятом от тепловых или газовых испарителей. Количество смягченной воды, добавляемой в питательную систему котлов, может быть найдено из равенства

$$Q_x = P_k + D_{пр} - Q_{дл}, \quad (8-2)$$

где  $D_{пр}$  — потери продувочной воды;  $Q_{дл}$  — количество дистиллята, подаваемого в котлы.

Общее количество питательной воды в этом случае равно:

$$D_{п.в} = Q_x + Q_k + Q_{дл}. \quad (8-3)$$

Все эти величины, т. е.  $P_z$ ,  $P_{ст}$ ,  $Q_x$ ,  $Q_k$ ,  $Q_{дл}$ , часто выражают в долях или процентах от  $D_{п}$  или  $D_{п.в}$ . Величина  $Q_x$  или отношение  $Q_x/D_{п.в} = \alpha_x$  называется добавкой смягченной воды в питательную систему котлов.

Питательная вода котлов электростанций всегда представляет собой смесь различных составляющих. В свою очередь конденсатный поток также является смесью различных конденсатов — гурбинного, отопительных подогревателей, дистиллята испарителей и др.



Поэтому при эксплуатации часто возникает необходимость определять качество смеси или отдельных ее составляющих. Качество смеси определяют равенством

$$C_{см} = aC_1 + bC_2 + cC_3 + \dots + nC_n; \\ a + b + c + \dots + n = 1, \quad (8-4)$$

где  $C_1, C_2, C_3, C_n$  — концентрации различных веществ в первом, втором потоках и т. д.;  $a, b, c, n$  — доля первого, второго потоков и т. д.

Введем следующие обозначения:  $C_{п.в.}$ ,  $C_x$ ,  $C_k$  — показатели качества, например щелочность, жесткость, содержание и т. п., соответственно питательной, умягченной (обработанной) воды и конденсата;  $\beta$  — доля отсепарированного пара в расширителе непрерывной продувки;  $\alpha_k$ ,  $\alpha_x$  — доля конденсата и доля умягченной воды в общем количестве питательной воды.

Тогда можно написать:

$$\alpha_x = \frac{Q_x}{D_{п.в.}} = \frac{C_{п.в.} - C_k \alpha_k}{C_x} \quad (8-5)$$

и  $D_{пр}$ , т/ч, равно:

$$D_{пр} = p_{п.в.} D_{п.в.} (1 - \beta) \cdot 10^{-2}, \quad (8-6)$$

где  $p_{п.в.}$  выражена в процентах.

Суммарные потери пара и конденсата, т/ч, восполняемые обработанной водой (без продувки), могут быть определены из выражения

$$P_k = \alpha_k D_{п.в.} - p_{п.в.} D_{п.в.} (1 - \beta) \cdot 10^{-2}. \quad (8-7)$$

#### ПРИМЕРЫ

8-1. По двум трубопроводам поступает в бак вода; концентрация хлор-иона в первом потоке 50 мг/л и во втором 2 мг-экв/л. По первому трубопроводу поступает 50 м<sup>3</sup>/ч и по второму 20 м<sup>3</sup>/ч. Найти концентрацию хлор-иона в смеси.

Решение. Доля воды, поступающей по первому трубопроводу, составит:  $a = 50/70 = 0,715$ . Тогда концентрация хлор-иона в смеси будет равна:

$$C_{см} = a \cdot 50 + (1 - a) \cdot 77 = 55,0 \text{ мг/л.}$$

Концентрацию хлор-иона в смеси можно определить также из уравнения материального баланса

$$50 \cdot 50 + 20 \cdot 2 = 35,46 = 70 C_{см}; \quad C_{см} = 55,9 \text{ мг/л}$$

8-2. Концентрация сульфата в смеси вод двух источников составляет 120 мг/л. Концентрация  $SO_4^{2-}$  в первом источнике  $C_1 = 80$  и второго  $C_2 = 160$  мг/л. Определить процентный состав смеси.

**Решение.** Для решения этого примера воспользуемся равенством (8-4), из которого найдем долю воды, поступающей из первого источника:

$$\alpha_1 = \frac{C_{\text{см}} - C_2}{C_1 - C_2} = \frac{120 - 160}{60 - 160} = 0,4, \text{ или } 40\%.$$

Следовательно, воды, поступающей из второго источника, содержится в смеси 60%.

8-3. Схема деаэрационной установки электростанции, состоящей из трех деаэраторов одинаковой производительности, приведена на рис. 8-1. Определить производительность каждого деаэратора для проверки правильности распределения по ним общей нагрузки, если известно солесодержание воды после первого  $C_1$ , второго  $C_2$  и третьего  $C_3$  деаэратора, смеси воды деаэратора первого и второго  $C_{\text{см}}$  (кран 2) питательной воды (кран 3). Количество питательной воды составляет  $D_{\text{п.в}}$ , т/ч. Конденсат распределяется равномерно по всем трем деаэраторам.

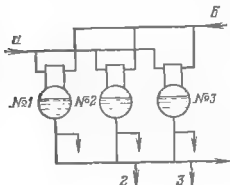


Рис. 8-1. Схема контроля деаэрационной установки. а — химически обработанная вода; б — конденсат.

**Решение.** Обозначим производительность первого, второго и третьего деаэраторов соответственно через  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$ , т/ч; отношение  $(q_1 + q_2)/D_{\text{п.в}} = d$  и  $q$  ( $q_1 + q_3 = b$ ).

Тогда

$$C_{\text{п.в}} = dC_{\text{см}} + (1-d)C_3,$$

откуда

$$d = \frac{C_{\text{п.в}} - C_3}{C_{\text{см}} - C_3}.$$

Следовательно, производительность третьего деаэратора будет равна  $q_3 = D_{\text{п.в}}(1-d)$ , т/ч. Для первого и второго деаэраторов можно составить следующее уравнение:

$$C_{\text{см}} = bC_1 + (1-b)C_2,$$

из которого найдем долю воды первого деаэратора от общей их производительности, равной  $D_{\text{п.в}} - q_3 = dD_{\text{п.в}}$ :

$$b = \frac{C_{\text{см}} - C_2}{C_1 - C_2}.$$

Тогда производительности второго и первого деаэратора, т/ч равны соответственно:

$$q_2 = D_{\text{п.в}}d(1-b);$$

$$q_1 = D_{\text{п.в}}db.$$

8-1. Определить добавку умягченной воды в питательную систему котлов, %, если солесодержание питательной, умягченной воды и конденсата соответственно равно 50, 120 и 0,5 мг/кг.

Ответ: 41,5%.

8-2. Щелочность умягченной воды 2 мг-экв/кг, а конденсата 50 мкг-экв/кг. Чему будет равна добавка умягченной воды в питательную, если предельная щелочность питательной воды не должна превышать 350 мкг-экв/кг?

Ответ: 15,4%.

8-3. Солесодержание умягченной воды, добавляемой в размере 10%, составляет 540 мг/кг. Определить солесодержание питательной воды.

8-4. Солесодержание пара, вырабатываемого в прямоточном котле, равно 0,05 мг/кг. Определить предельное значение присоса в конденсаторе турбины, если сухой остаток оборотной воды равен 1200 мг/кг, а солесодержание конденсата не должно быть более 0,1 мг/кг.

Ответ: 0,004%.

8-5. Установленные на электростанции два деаэратора работают с нагрузкой по 100 т/ч каждый. В питательную систему котлов этой станции поступает 40 т/ч умягченной воды, концентрация хлоридов в которой равна 60 мг/кг. Концентрация хлоридов в деаэрированной воде первого деаэратора составляет 9, а второго 15 мг/кг. Определить: а) количество поступающей в каждый деаэратор умягченной воды; б) концентрацию хлоридов в питательной воде при условии равномерного распределения химически обработанной воды по деаэраторам. Содержанием хлор-иона в паре можно пренебречь.

Ответ: а) первый деаэратор 15 т/ч;

второй деаэратор 25 т/ч.

б) 12 мг/кг.

8-6. Производственный конденсат в количестве 50 т/ч поступает на ТЭЦ, расходующую 500 т/ч питательной воды. Определить содержание в этой воде масла, если концентрация его в конденсате составляет 5 мг/кг.

8-7. Жесткость питательной воды, количество которой составляет 200 т/ч, не превышает 6 мкг-экв/кг. Определить количество производственного конденсата жесткостью 20 мкг-экв/кг, которое можно ввести в питательную систему котлов при условии, что жесткость

питательной воды не должна превышать 10 мкг-экв/кг.

Ответ: 57 т/ч.

8-8. Деаэрационная установка электростанции состоит из двух деаэраторов, схема включения которых показана на рис. 8-2. Общая производительность их составляет 200 т/ч. Солеосодержание воды, определенное при анализе, было равно в точке  $\alpha$  30, в точке  $\beta$  56, после питательного насоса 46 мг/кг. Определить производительность деаэраторов.

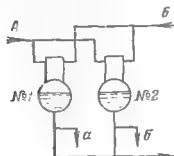


Рис. 8-2. Схема деаэрационной установки.

А — химически обработанная вода; Б — конденсат.

Ответ: первый деаэратор 77 т/ч;

второй деаэратор 123 т/ч.

8-9. Какое количество умягченной воды поступает в каждый деаэратор по условиям задачи 8-8, если известно, что солеосодержание ее составляет 230 мг/кг? Солеосодержанием конденсата можно пренебречь.

Ответ: первый деаэратор 10 т/ч; второй деаэратор 30 т/ч.

8-10. Три деаэратора одинаковой производительности включены по схеме, представленной на рис. 8-1. Определить производительность первого и второго деаэраторов, если солеосодержание питательной воды 60, после первого деаэратора 51, второго 34,2 и третьего 72 мг/кг. Общее количество умягченной воды солеосодержанием 300 мг/кг, поступающей на все деаэраторы, составляет 100 т/ч. Производительность третьего деаэратора равна 200 т/ч.

Ответ: первый деаэратор 140 т/ч; второй деаэратор 160 т/ч.

8-11. По условиям задачи 8-10 определить количество умягченной воды, поступающей в каждый деаэратор.

8-12. По условиям задачи 8-9 определить солеосодержание деаэрированной воды после каждого деаэратора при условии, что конденсат распределяется между деаэраторами равномерно, а умягченная вода — в том же количестве, т. е. на первый деаэратор 10 и второй деаэратор 30 т/ч.

Ответ: после первого деаэратора 25,4 мг/кг; после второго деаэратора 57,5 мг/кг.

8-13. В питательную воду котлов, количество которой составляет 700 т/ч, поступает также и 105 т/ч умягченной воды, концентрация хлор-иона в которой равна 132 мг/кг. По данным химического контроля концентрация хлоридов в питательной воде равна 10 мг/кг. Правильен ли анализ?

8-14. По показателям расходомеров в деаэратор поступает 82 т/ч конденсата и 12 т/ч умягченной воды, солесодержание которой равно 25 мг/кг. При анализе установлено, что солесодержание деаэрированной воды равно 40 мг/кг. Правильны ли показания расходомеров?

8-15. Для проверки правильности показаний расходомеров (см. задачу 8-14) расход деаэрированной воды был измерен при помощи точного дифференциального манометра и оказался равным 98 т/ч. На основе этого определить, показания какого расходомера и насколько являются неточными. Данные химического контроля считать правильными.

8-16. Резервный бак заполняют умягченной водой, сухой остаток которой равен 180 мг/кг, и конденсатом, солесодержание которого 0,8 мг/кг. Умягченная вода поступает в бак равномерно в количестве 50 т/ч. Конденсат подается неравномерно: в первые 20 мин 10 м<sup>3</sup>, в следующие 20 мин 15 м<sup>3</sup> и в оставшиеся 20 мин 25 м<sup>3</sup>. Определить солесодержание воды в баке по истечении каждого из указанных периодов.

Ответ: 112,8; 103,0; 90,4 мг/кг.

8-17. Общая жесткость турбинного конденсата, нормально составлявшая 3 мкг-экв/кг, увеличилась до 0,008 мг-экв/кг. Определить присос охлаждающей воды, %, жесткостью 3,5 мг-экв/кг в конденсатор.

Ответ: 0,114%.

8-18. Жесткость охлаждающей конденсаторы воды равна 10 мг-экв/кг, сухой остаток 920 мг/кг и концентрация двуокиси кремния 12 мг/кг. Найти жесткость, солесодержание и концентрацию SiO<sub>2</sub> в турбинном конденсате, если присос равен 0,01%, жесткость конденсата пара 2 мкг экв/кг и SiO<sub>2</sub> в нем отсутствует. Солесодержание пара равно 0,2 мг/кг.

Ответ:  $J_0 = 3$  мкг-экв/кг;  $C_K = 0,29$  мг/кг;  $C_{SiO_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$  мг/кг.

8-19. В деаэратор в качестве греющего был подан насыщенный пар от утилизационной установки печей.

В связи с этим было установлено, что солесодержание питательной воды увеличилось от 50 до 58 мг/кг из-за наличия солей, содержащихся в капельной влаге пара. Определить влажность этого пара перед деаэратором, %, если сухой остаток котловой воды котлов утилизационной установки составляет 2500 мг/л, а расход греющего пара 10% количества деаэрируемой воды.

Ответ: 5,2%.

8-20. В котельной, оборудованной пятью котлами давлением 3,2 МПа и паропроизводительностью 160 т/ч каждый, потери питательной воды на собственные нужды равны 2%, а пара и конденсата на производстве 12,4% производительности всех котлов. Определить добавку умягченной воды в питательную воду, если общее количество отсепарированного пара давлением 0,1 МПа составляет 9,2 т/ч от продувочной воды всех котлов и все потери восполняются подачей только умягченной воды.

Ответ: 143 т/ч.

8-21. В котельной электростанции установлено шесть котлов давлением 11,0 МПа и производительностью 150 т/ч каждый, работающих с продувкой, равной 2,5%. Определить суммарные потери (без продувки) конденсата, восполняемые умягченной водой, если сухой остаток ее 244, а котловой воды 1500 мг/кг и давление в расширителе непрерывной продувки равно 0,6 МПа.

## 8-2. ПРОДУВКА ПАРОВЫХ КОТЛОВ

Продувкой называется удаление из котла или испарителя части котловой воды, осуществляемое для предупреждения чрезмерного увеличения концентрации растворенных в ней веществ. Продувка может быть организована для котлов, снабженных барабанами, а также для сепараторных прямоточных котлов давлением ниже критического. В результате осуществления продувки в котловой воде устанавливают и поддерживают некоторый баланс веществ, основанный на равенстве их поступления с питательной водой и вывода с продувкой:

$$S_{п.в}D_{п.в}=D_{п}S_{п}+S_{к.в}D_{пр}. \quad (8-8)$$

Подставив в уравнение баланса значение  $D_{п.в}=D_{п}+D_{пр}$  и решив его относительно  $D_{пр}$ , найдем

$$D_{пр} = \frac{S_{п.в} - S_{п}}{S_{к.в} - S_{п.в}} D_{п} \quad (8-9)$$

где  $D_{п.в}$ ,  $D_{п}$ ,  $D_{пр}$  — соответственно количество питательной воды, пара и продувочной воды, т/ч;  $S_{п.в}$ ,  $S_{п}$ ,  $S_{к.в}$  — содержание (щелочность) этих составляющих, мг/кг, откуда  $p_{п}$ , %, равна:

$$p_{п} = \frac{D_{пр}}{D_{п}} \cdot 100 = \frac{S_{п.в} - S_{п}}{S_{к.в} - S_{п.в}} \cdot 100. \quad (8-9a)$$

Если в балансовое уравнение (8-8) подставить значение  $D_{п}=D_{п.в}-D_{пр}$  и решить его относительно  $D_{пр}$ , то получим другое выражение, характеризующее количество продувочной воды:

$$D_{пр} = \frac{S_{п.в} - S_{п}}{S_{к.в} - S_{п}} D_{п.в} \quad (8-9б)$$

откуда  $p_{п}$ , %, равно:

$$p_{п} = 100 \frac{D_{пр}}{D_{п.в}} = \frac{S_{п.в} - S_{п}}{S_{к.в} - S_{п}} \cdot 100. \quad (8-9в)$$

Формулы (8-9a) и (8-9в) можно упростить, если принять  $S_{п}=0$ ; тогда

$$p_{п} = \frac{S_{п.в}}{S_{к.в} - S_{п.в}} \cdot 100; \quad p_{п} = \frac{S_{п.в}}{S_{к.в}} \cdot 100. \quad (8-10)$$

Пользование этими упрощенными формулами возможно, однако, лишь в тех случаях, когда численное значение  $S_{п.в}$  значительно больше  $S_{п}$ .

Имея в виду, что  $S_{п}=VS_{к.п}$ , где  $V$  — коэффициент уноса веществ паром, выраженный в долях единицы, уравнение солевого баланса (8-8) можно написать и в следующем виде:

$$(1 + p_{п}) S_{п.в} = (V + p_{п}) S_{к.в}, \quad (8-11)$$

если  $p_{п}$  также выразить в долях единицы.

Из уравнения (8-11) видно, что значением  $V$  можно пренебречь только в том случае, когда оно мало по сравнению со значением  $p_{п}$ . Например, по общему содержанию коэффициент уноса для котлов высокого давления обычно не превышает 0,05%, в то время как унос кремнекислоты достигает 1—1,5% концентрации ее в котловой воде.

Если при расчетах необходимо учитывать коэффициент уноса, следует пользоваться точной формулой (8-9а), которая в этом случае приобретает следующий вид:

$$p_n = \frac{S_{п.в} - Y S_{к.в}}{S_{к.в} - S_{п.в}} \cdot 100. \quad (8-12)$$

Решая эту формулу относительно  $S_{п.в}$  и  $S_{к.в}$ , находим:

$$S_{п.в} = \frac{100Y + p_n}{100 + p_n} S_{к.в}; \quad S_{к.в} = \frac{100 + p_n}{p_n + Y \cdot 100} S_{п.в}, \quad (8-12a)$$

где значения  $p_n$  и  $Y$  выражены в процентах.

Если в равенство, определяющее  $S_{п.в}$ , подставить значение  $S_{к.в}$  из равенства  $S_{к.в} = S_{п.в} / Y$ , то можно определить предельную концентрацию какого-либо вещества в питательной воде при известной максимально допустимой его концентрации в паре; например, для кремнекислоты концентрация ее в паре не должна превышать в некоторых случаях 0,02 мг/кг. Следовательно,

$$S_{п.в} = \frac{100Y + p_n}{100 + p_n} \cdot \frac{S_{п.в}}{Y} = \frac{100Y + p_n}{100 + p_n} \cdot \frac{0,02}{Y}. \quad (8-13)$$

Поступающие в котел вещества частично уносятся продувочной водой  $\epsilon_v$ , частично паром  $\epsilon_n$ . Значения  $\epsilon_v$  и  $\epsilon_n$ , %, могут быть определены из следующих соотношений:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_n &= \frac{100}{100 + p_n} \cdot \frac{S_{п.в}}{S_{п.в}} \cdot 100 = \frac{100}{100 + p_n} Y \cdot \frac{S_{к.в} \cdot 100}{S_{п.в}}; \\ \epsilon_v &= 100 - \epsilon_n. \end{aligned} \right\} \quad (8-14)$$

Численные значения  $p_n$  и  $p_v$  характеризуют продувку, отнесенную соответственно к паропроизводительности котла или к количеству питательной воды. Если разделить числитель и знаменатель в формуле (8-10) на  $S_{к.в}$ , то получим:

$$p_n = \frac{r_v}{100 - p_n} \cdot 100,$$

откуда

$$p_v = \frac{p_n}{100 + p_n}. \quad (8-15)$$



Для определения  $p_n$  необходимо, следовательно, знать  $D_{гф}$  и  $D_n$  или  $S_{п.р}$ ,  $S_n$  и  $S_{к.в}$ . Но при проектировании котельных установок эти значения (за исключением  $D_n$ ) неизвестны. В таком случае значение  $p_n$ , %, рассчитывают по формуле

$$p_n = \frac{\Sigma P_k S_k}{S_{к.в} - (1 - \beta) S_k}, \quad (8-16)$$

где  $\Sigma P_k$  — суммарные потери конденсата, %;  $S_k$  — показатель качества добавляемой умягченной воды (щелочность, сухой остаток и т. п.);  $\beta$  — доля отсепарирования в расширителе непрерывной продувки пара от количества поступающей в него продувочной воды.

Из равенства (8-10) можно определить концентрации веществ в питательной и котловой воде:

$$\left. \begin{aligned} S_{п.в} &= \frac{p_n}{100 + p_n} S_{к.в}; \\ S_{к.в} &= \frac{100 + p_n}{p_n} S_{п.в}. \end{aligned} \right\} \quad (8-17)$$

Подставив в эти равенства значение  $S_{п.в} = \alpha_x S_k$ , получим соотношения, характеризующие связь между качеством добавляемой умягченной  $S_k$  и котловой воды:

$$S_k = \frac{p_n}{100 + p_n} \frac{S_{к.в}}{\alpha_x}. \quad (8-18)$$

Если качество котловой воды задано, то (при данных  $p_n$  и  $\alpha_x$ ) этим определено и качество умягченной воды.

На практике водный режим котла обычно определяется каким-либо одним из следующих показателей качества котловой воды: щелочностью, сухим остатком, концентрацией  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Для определения одного из этих показателей для добавочной умягченной или котловой воды в формулу (8-18) следует подставлять наибольшее значение  $p_n$ .

Количество получаемого в расширителе пара равно  $d_n = \beta D_{пр}$ , т/ч. В свою очередь  $\beta$  определяют по формуле

$$\beta = \frac{\eta i_{к.в} - i_n}{i_a - i_n}, \quad (8-19)$$

где  $i_{к.в}$ ,  $i_n$ ,  $i_a$  — энтальпии соответственно котловой, отсепарированной в расширителе воды и пара, выходящего из расширителя, Дж/кг;  $\eta$  — коэффициент, учитывающий тепловые потери в окружающую среду ( $\eta \approx 0,98$ ).

# ПРИМЕРЫ

8-4. Солеосодержание питательной воды составляет 46 мг/кг. Определить количество солей, уносимых из котла продувочной водой и паром, если продувка по питательной воде  $p_n = 2,1\%$  и  $Y = 0,01\%$ .

Решение Вначале находим солеосодержание котловой воды

$$S_{к.в} = S_{п.в} \frac{100}{p_n} = 46 \frac{100}{2,1} = 2190 \text{ мг/кг}$$

и солеосодержание пара

$$S_p = \frac{Y}{100} S_{к.в} = \frac{2190 \cdot 0,01}{100} = 0,22 \text{ мг/кг.}$$

Затем, подставив численные значения в формулу (8-14), найдем

$$e_n = \frac{100 \cdot 100 \cdot 0,22}{46 (100 + 2,16)} = 0,47\% \text{ и } e_v = 100 - 0,47 = 99,53\%.$$

8-5. Качество исходной воды характеризуется карбонатной жесткостью 1,8 мг-экв/кг и сухим остатком 400 мг/кг. Щелочность котловой воды была принята равной 7 мг-экв/кг и сухой остаток 1400 мг/кг. Добавка умягченной воды составляет 15%. Определить, можно ли применить при умягчении воды натрий-катионитную прямоточную схему и будет ли щелочность лимитировать водный режим котлов.

Решение Щелочность натрий-катионированной воды определяется, как известно, щелочностью исходной воды. Для решения воспользуемся формулой

$$Щ_{п.в} = Щ_x = \frac{p_n}{100 + p_n} \frac{Щ_{к.в}}{a_k}.$$

Неизвестной в этом выражении является продувка  $p_n$ , численное значение которой, определенное по щелочности  $p_{щ}$  и сухому остатку  $p_c$ , может быть различно. Поэтому находим  $p_{щ}$  и  $p_c$ , %, по формуле (8-10):

$$p_n = \frac{S_{х.с.х}}{S_{к.в} - S_{х.с.х}} \cdot 100.$$

При этом принимаем сухой остаток натрий-катионированной воды равным сухому остатку исходной воды, что, однако, не является точным, но допустимо для прикидочного технического расчета. Находим:

$$p_{щ} = \frac{1,8 \cdot 0,15 \cdot 100}{7 - 1,8 \cdot 0,15} = 4,0\%;$$

$$p_c = \frac{400 \cdot 0,15 \cdot 100}{1400 - 400 \cdot 0,15} = 4,5\%.$$

Водный режим котла будет лимитироваться размером сухого остатка, и, следовательно, по щелочности натрий-катионирование допустимо. Такой же результат получим и по первой формуле. Подставляем в нее лимитирующее значение продувки, т. е.  $p_c = 4,5\%$ :

$$Щ_x = \frac{4,5 \cdot 7}{(100 + 4,5) \cdot 0,15} = 2,02 \text{ мг-экв/кг.}$$

В действительности щелочность исходной воды меньше расчетной, и, следовательно, с этой точки зрения указанная схема может быть приемлема. Для более полного суждения о целесообразности применения данной схемы водоочистки необходимо принять во внимание обогащение пара котлов углекислотой, а также учесть относительную щелочность котловой воды.

8-6. Суммарные потери конденсата на электростанциях, восполняемые умягченной водой, сухой остаток которой составляет  $S_x$ , мг/кг, равны  $P_k$ , т/ч. Определить количество умягченной воды  $Q_x$ , т/ч, добавляемое в питательную систему котлов, если сухой остаток котловой воды не должен превышать  $S_{к.в}$ , мг/кг.

Решение. Составляем балансовое равенство

$$Q_x = P_k + D_{пр}(1 - \beta).$$

Считаем, что все соли, вносимые в котел умягченной водой, удаляются с продувочной водой, что весьма близко к действительности для котлов с давлением пара до 8,0 МПа, а также при малых значениях коэффициента выноса. В этом случае можно написать:

$$D_{пр} S_{к.в} = S_x Q_x^*,$$

откуда

$$D_{пр} = S_x Q_x / S_{к.в}.$$

Подставив значение продувки в балансовое равенство, получим:

$$Q_x = P_k + \frac{S_x}{S_{к.в}} Q_x (1 - \beta).$$

откуда

$$Q_x = \frac{1}{1 - \frac{S_x}{S_{к.в}} (1 - \beta)} P_k.$$

Коэффициент

$$K = \frac{1}{1 - \frac{S_x}{S_{к.в}} (1 - \beta)}$$

показывает, во сколько раз добавка умягченной воды превышает суммарные потери конденсата при данном отношении  $S_x/S_{к.в}$ . Если  $S_x \rightarrow 0$ , что соответствует восполнению потерь дистиллятом или обессоленной водой, то  $K \rightarrow 1$ ; при  $S_x \rightarrow S_{к.в}$  значение  $K$  сильно возрастает и при  $\beta = 0$   $K \rightarrow \infty$ .

8-7. Определить продувку котла, если содержание питательной воды равно  $S_{п.в}$ , котловой  $S_{к.в}$  и пара  $S_{п.}$ , мг/кг.

Решение. При решении этой задачи исходим из уравнения солевого баланса, показывающего, что количество солей, выводимых из котла (правая часть), равно количеству поступающих в него с питательной водой:

$$S_{п.в} D_{п.в} = S_{п.} D_{п.} + S_{к.в} D_{пр}.$$

\* Это равенство написано в предположении, что конденсат в цикле станции не загрязняется солями в результате наличия неплотностей в теплообменной аппаратуре.

Подставив в это уравнение значение  $D_{п.в} = D_{п.н} + D_{пр}$ , получим

$$S_{п.в} D_{п.н} + S_{п.в} D_{пр} = D_{п.н} S_{п.н} + S_{к.в} D_{пр}$$

или после некоторого преобразования и решения относительно  $D_{пр}$ , т.ч. получим выражение

$$D_{пр} = \frac{S_{п.в} - S_{п.н}}{S_{к.в} - S_{п.в}} D_{п.н}$$

Разделив правую и левую части равенства на  $D_{п.н}$ , окончательно получим значение продувки котла  $p_{п.н}$ , %:

$$p_{п.н} = \frac{S_{п.в} - S_{п.н}}{S_{к.в} - S_{п.в}} \cdot 100\%$$

8-8. Для щелочения питательной воды, т.е. повышения ее рН, часть щелочной продувочной воды  $\sigma$  направляют в питательный бак, другую  $(1-\sigma)$  — в расширитель. В связи с этим сухой остаток питательной воды возрастает, что ведет к увеличению продувки. Следовательно, при данном предельном значении концентрации веществ в котловой воде  $S_{к.в}^n$ , мг/кг, и максимально допустимом значении продувки котла  $p_{п.н}$  должно существовать также предельное значение  $\sigma$  или дольки котловой воды в питательную воду  $\alpha_{п.в} = \sigma D_{пр} / D_{п.н}$ . Определить эти предельные значения

Решение. Количество веществ, если считать на 1 л питательной воды, поступает, мг: а) от котлов в расширитель  $p_{п.н} S_{п.н}^n$ ; б) в питательный бак с частью продувочной воды  $\sigma p_{п.н} S_{к.в}^n$ ; в) в питательный бак с питательной водой  $(1-\alpha_{п.в}) S_{п.н}^n$ . На основе этого можно написать следующие равенства:

$$1) \alpha_{п.в} S_{к.в}^n = \sigma p_{п.н} S_{к.в}^n \text{ или } \alpha_{п.в} = \sigma p_{п.н}$$

$$2) (1-\alpha_{п.в}) S_{п.н}^n + \alpha_{п.в} S_{к.в}^n = S_{п.н}^n$$

Решив второе равенство относительно  $\alpha_{п.в}$ , найдем

$$\alpha_{п.в} = \frac{S_{п.н}^n - S_{п.н}^i}{S_{к.в}^n - S_{п.н}^i}$$

откуда, учитывая первое равенство, получим

$$\sigma = \frac{S_{п.н}^n - S_{п.н}^i}{p_{п.н} (S_{к.в}^n - S_{п.н}^i)}$$

где  $S_{п.н}^n$ ,  $S_{п.н}^i$  — предельная и начальная (исходная) концентрация солей в питательной воде.

Основной предпосылкой возможности использования части продувочной воды котельных агрегатов в качестве питательной является следующее условие:  $S_{п.н}^n < S_{п.н}^i$ .

8-9. Суммарные потери конденсата равны  $\Sigma P_{к.}$ , % общей паропроизводительности котлов. Определить продувку  $p_{п.н}$ , если сухой остаток умягченной воды равен  $S_{к.}$ , котловой  $S_{к.в}$ , мг/кг, и доля пара, отсепарированного в расширителе непрерывной продувки, равна  $\beta$ .

Решение. В расширителе непрерывной продувки испаряется и возвращается в питательную систему котлов  $\beta$  частей продувочной воды. Следовательно, из расширителя выводится и теряется  $1-\beta$  частей продувочной воды. За счет умягченной воды компенсируют суммарные потери конденсата  $P_{к.}$ , т/ч, и потери продувочной воды  $D_{пр} (1-\beta)$ , т/ч. Поскольку в питательную систему котла соли вно-

сятся главным образом с умягченной водой, можно написать следующее уравнение солевого баланса:

$$\Pi_{\kappa} S_{\kappa} + D_{\text{п}} p_{\text{п}} (1 - \beta) S_{\kappa} = D_{\text{п}} p_{\text{п}} S_{\kappa \text{ в}}.$$

Решив это уравнение относительно  $p_{\text{п}}$ , получим:

$$p_{\text{п}} = \frac{\frac{\Pi_{\kappa}}{D_{\text{п}}} S_{\kappa} \cdot 100}{S_{\kappa \text{ в}} - (1 - \beta) S_{\kappa}} = \frac{\Sigma \Pi_{\kappa} S_{\kappa}}{S_{\kappa \text{ в}} - (1 - \beta) S_{\kappa}},$$

$$\Sigma \Pi_{\kappa} = \frac{p_{\text{п}}}{D_{\text{п}}} \cdot 100.$$

8-22. Концентрация хлор-иона в умягченной воде составляет 50, а в котловой 240 мг/кг. Определить продувку котла, если размер добавки умягченной воды в питательную систему котла равен 20%.

Ответ: 4,16%.

8-23. В расширитель непрерывной продувки, давление в котором равно 0,2 МПа, поступает продувочная вода котлов среднего давления 3,2 МПа. Определить количество пара, получаемое в расширителе, приходящееся на 1 т продувочной воды при  $\eta = 1$ .

Ответ: 0,234 т.

8-24. Продувка котла давлением 11 МПа осуществляется по двухступенчатой схеме (рис. 8-3). Определить количество отсепарированного сухого насыщенного пара в каждом расширителе при  $\eta = 1$ .

Ответ: 1) 28,8%;  
2) 16%.

8-25. Определить количество сухого насыщенного пара, получаемого в расширителе на 1 т продувочной воды котла давлением 11,0 МПа, при давлении в расширителе 0,2 МПа,  $\eta = 0,98$ .

Ответ: 0,407 т.

8-26. Определить предельно допустимый сухой остаток умягченной воды, если добавка ее составляет 20%,

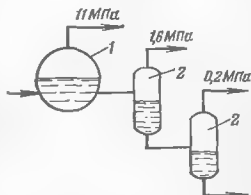


Рис 8-3. Схема непрерывной продувки котла.

1 — котел; 2 — сепаратор.

при условии, что продувка котла не должна превышать 5%, а сухой остаток котловой воды 1200 мг/кг.

Ответ: 286 мг/кг.

8-27. Возможен ли и при каких условиях такой водный режим электростанции, при котором количество умягченной воды, добавляемой в питательную систему котлов, было бы равно количеству теряемого конденсата? Доказать.

8-28. Определить предельные значения отношения  $S_x/S_{к.в.}$ , при которых количество добавляемой в питательную систему котлов умягченной воды в 1,25; 1,5 и 2 раза больше количества теряемого конденсата при  $\beta=0$ .

Ответ: 0,2; 0,33; 0,5.

8-29. Производительность водоочистки составляет 120 т/ч. Будет ли достаточной эта производительность, если сухой остаток умягченной воды зимой возрастает (вследствие увеличения сухого остатка исходной воды) от 294 до 600 мг/кг при допустимом сухом остатке котловой воды в 1200 мг/кг? Суммарная производительность котлов равна 650 т/ч, потери конденсата составляют 12,3%,  $\beta=0,2$ .

8-30. Котел высокого давления без ступенчатого испарения работает при кратности концентрации по общему содержанию  $S_{к.в.}/S_{п.в.}=41$ . Определить, какое количество солей, поступающих с питательной водой, выносятся с продувочной водой и паром, если  $V=0,01\%$ ?

Ответ: 99,6 и 0,4%.

8-31. По условиям задачи 8-30 определить вынос кремнекислоты паром и продувочной водой, если концентрация ее в питательной воде составляет 0,18 мг/кг, а в котловой 7,4 мг/кг и  $Y_{SiO_2}=0,7\%$ . Найти также концентрацию кремнекислоты в паре.

Ответ: 28 и 72%; 0,092 мг/кг.

8-32. Как изменятся количество кремнекислоты, выносимой из котла паром, и концентрация ее в паре, если в условиях, соответствующих описанным в задачах 8-31 и 8-30, продувку уменьшить до 2%.

Ответ: 20% и 0,025 мг/кг.

8-33. Котел снабжен двусторонней продувкой барабана; нормальное значение сухого остатка котловой воды равно 1200 мг/кг. При очередном анализе установлено, что сухой остаток продувочной воды, взятой из левой половины котла, равен 800 мг/кг, а из правой 1400 мг/кг.

Что необходимо сделать для устранения этого солевого перекоса?

8-34. Нагрузка котла по показаниям расходомера пара составляет 182 т/ч, а количество питательной воды, фиксируемое водомером, равно 192 т/ч. Солеосодержание питательной воды равно 42 мг/кг и котловой 1300 мг/кг. Правильны ли показания приборов?

8-35. Сухой остаток котловой воды мощного котла превысил норму и продолжает увеличиваться, несмотря на полностью открытые вентили непрерывной продувки. Какова причина этого явления? Что необходимо сделать?

8-36. На известково-катионитную водоочистку вода поступает из заводского пруда, который служит одновременно и приемником сточных вод коксохимического завода; поэтому прудовая и умягченная вода значительно загрязнены солями аммония. Отмечено, что в периоды максимальной концентрации аммиака в прудовой и катионированной воде наблюдается снижение щелочности котловой воды. Чем объяснить это явление?

8-37. При работе котла наблюдалось снижение щелочности и сухого остатка котловой воды. Качество котловой воды стало нормальным, когда непрерывную продувку уменьшили примерно вдвое против обычного. Нагрузка котла не изменялась. Каковы две возможные причины такого явления, если считать величину  $У$  постоянной?

8-38. Нагрузка котла составляла 120 т/ч при продувке  $p_n=3,2\%$ . В период максимума электрической нагрузки паропроизводительность котла была увеличена до 160 т/ч, причем количество выдуваемой воды осталось неизменным. Через некоторое время после этого при анализе было установлено увеличение сухого остатка котловой воды от 1180 до 1510 мг/кг при норме 1250 мг/кг. Качество питательной воды не изменилось. Объяснить причину этого явления.

8-39. По условиям предыдущей задачи определить продувку котла при нагрузке 160 т/ч. Степень открытия вентилей непрерывной продувки осталась неизменной.

Ответ: 2,4%.

8-40. Определить начальное и конечное солеосодержание котловой воды при увеличении паропроизводительности котла от 150 до 180 т/ч, если размер продувки не

изменился. Начальная продувка составляет  $p_d=3,5\%$ .  
Солесодержание питательной воды равно 45 мг/кг.

Ответ: 1330 и 1580 мг/кг.

8-41. Нагрузка котла снижена со 185 до 135 т/ч. Размер продувки остался неизменным и составлял 4,6%. Определить продувку котла при сниженной нагрузке.

Ответ: 6,3%.

8-42. Сухой остаток котловой воды работающего котла начал постепенно увеличиваться. Назвать по меньшей мере три возможные причины такого явления.

8-43. Добавка умягченной воды, сухой остаток которой равен 250 мг/кг, в питательную систему котлов возросла от 15 до 18%. Насколько должна быть увеличена продувка котлов, если сухой остаток котловой воды не должен быть выше 1300 мг/кг?

Ответ: от 2,96 до 3,58%.

8-44. Периодическую продувку котлов низкого давления и небольшой производительности осуществляют следующим образом. Уровень воды в барабанах котла повышается до некоторой высшей отметки по водоуказательному стеклу. Затем открывают вентиль периодической продувки, и уровень воды в барабане снижается до установленной нижней отметки по стеклу. Следовательно, из барабана удаляется слой воды высотой  $h$ , м. Показать, что если диаметр барабана  $d$ , м, их длина  $L$ , м, и количество  $z$ , число продувок в сутки  $n$ , то в среднем за сутки продувка котла в процентах от его паропроизводительности  $D_n$ , т/ч, будет определяться выражением

$$p_n = \frac{hdLzn}{24D_n}.$$

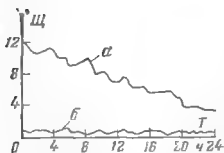


Рис. 8-4. Изменение щелочности в течение суток

а, б — щелочность соответственно котловой и питательной воды, мг-экв/кг

8-45. Какой вывод следует сделать из графика (рис. 8-4), который характеризует водный режим котла за 24 ч его работы, если учесть, что степень открытия вентиля на линии непрерывной продувки не менялась?

8-46. Продувочная вода котлов среднего давления (3,2 МПа), концентрация хлоридов в которой равна



125 мг/кг, поступает в расширитель, где поддерживается давление 0,2 МПа. Определить концентрацию хлоридов в воде после расширителя.

Ответ: 163 мг/кг.

8-47. На основании анализа приближенного равенства  $D_{\text{пл}}S_{\text{пл.в}} = D_{\text{пр}}S_{\text{н.л}}$  указать, в каком месте барабана котла следует прокладывать водозаборную линию непрерывной продувки.

8-48. Солесодержание питательной воды котла паропроизводительностью 160 т/ч равно 55 мг/л. Определить, какое количество солей, поступающих в котел, выводится из него продувочной водой, если  $p_{\text{в}} = 4,5\%$  и  $S_{\text{п}} = 0,2$  мг/кг.

Ответ: 99,65%.

8-49. Установлены следующие предельные эксплуатационные нормы качества котловой воды для работающего котла: сухой остаток 1350 мг/кг и щелочность 6,3 мг-экв/кг. Определить действительные значения этих величин, если в питательную воду добавляется 20% умягченной воды, сухой остаток которой равен 260 мг/кг, щелочность составляет 1,5 мг-экв/кг, а водный режим котла лимитируется щелочностью.

Ответ: 1092 мг/кг; 6,3 мг-экв/кг.

8-50. В условиях задачи 8-49 щелочность умягченной воды снизилась до 1 мг-экв/кг, а сухой остаток остался прежним. Определить для этих условий фактические показатели качества котловой воды. Что лимитирует водный режим котла в данном случае?

Ответ: 1350 мг/кг; 5,17 мг-экв/кг.

8-51. Котлы среднего давления питались водой, сухой остаток которой равнялся 48 мг/кг и щелочность 0,28 мг-экв/кг. При этом сухой остаток котловой воды составлял 1250 мг/кг (при норме 1300 мг/кг) и щелочность 7 мг-экв/кг (при норме 7,2 мг-экв/кг). Вследствие попадания в источник водоснабжения кислых сточных вод с соседних предприятий щелочность исходной воды, приготавливавшейся на прямоточной Na-катионитной установке, понизилась с 2,8 до 1,8 мг-экв/кг. Несмотря на это, котлы продолжали работать в прежнем режиме, а щелочность котловой воды поддерживалась на уровне 7 мг-экв/кг. Через некоторое время после этого один из котлов был аварийно остановлен из-за прогара пароперегревателя, в котором были обнаружены отложения. В чем причина аварии?

8-52. Жесткость питательной воды составляет 10 мг-экв/кг. Считая, что вся жесткость кальциевая и что осадок в котле выпадает в виде гидроксипатита, определить концентрацию шлама в котловой воде при продувке  $\rho_{\text{п}}=3,5\%$ .

Ответ: 14,4 г/кг.

8-53. Сухой остаток питательной воды равен 35, а котловой 1200 мг/кг. Определить для этих условий возможную добавку котловой воды в питательную  $\alpha_{\text{к.в}}$  для ее подщелачивания, а также количество продувочной воды  $\sigma$ , направляемое в питательную систему котлов, при условии, что максимальное значение продувки не должно превышать 5% при этом же значении  $S_{\text{к.в}}$ .

Ответ:  $\alpha_{\text{к.в}} \approx 1,84\%$ ;  $\sigma \approx 36,8\%$ .

8-54. Можно ли успешно подщелачивать питательную воду котловой (в условиях задачи 8-53), если щелочность питательной воды необходимо повысить от 0,1 до 0,26 мг-экв/кг при щелочности котловой воды 5,5 мг-экв/кг.

Продувка котла при этом не должна превышать 5%.

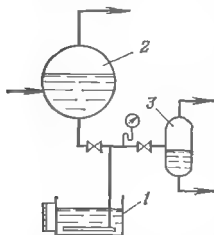


Рис. 8-5. Схема установки для определения количества продувочной воды.

1 — бак; 2 — барабан; 3 — расширитель.

8-55. При проверке количества продувочной воды используют схему, представленную на рис. 8-5: в тарированный бак 1 наливают  $V_1$ , м<sup>3</sup>, холодной воды, температура которой  $t_1$ . Затем в него направляют продувочную воду с энтальпией  $i$ , Дж/кг, до тех пор, пока бак не заполнится до объема  $V_2$ , м<sup>3</sup>, после чего измеряют температуру смеси  $t_{\text{см}}$ .

Определить количество воды

$V_1$ , которое необходимо налить в бак, чтобы наполнить его до объема  $V_2$  продувочной водой. Плотность воды можно принять равной единице.

8-56. Температура воды в тарированном баке после смешения (см. задачу 8-55) не должна превышать 353 К, чтобы исключить неточности, связанные с испарением воды и увеличением тепловых потерь в окружающую среду. Исходя из этого, определить, сколько килограммов холодной воды с температурой 291 К необходимо

заливать в бак 1 на 1 кг продувочной воды, поступающей в него из котлов давлением 3,3 МПа.

Ответ: 2,67 кг.

8-57. Котельная оборудована шестью котлами номинальной паропроизводительности 200 т/ч каждый. Днем средняя нагрузка каждого котла составляет 130 т/ч, во время вечернего максимума она возрастает до номинальной. Определить количество умягченной воды, добавляемой в питательную воду котла в период этого максимума, если продувка котлов в среднем равна 3,5%, а расход умягченной воды в часы спада нагрузки составляет 90 т/ч. Абсолютное значение потерь конденсата остается постоянным, а продувочная вода вся теряется.

Ответ: примерно 104 т/ч.

8-58. Электростанция конденсационного типа работает с пиковой нагрузкой. В связи с этим общая паропроизводительность котлов в часы спада нагрузки составляет  $\Sigma D_{\text{п}}$ , т/ч, а в часы максимума  $\Sigma D'_{\text{п}}$ , т/ч ( $\Sigma D'_{\text{п}} > \Sigma D_{\text{п}}$ ). Расход умягченной воды, естественно, также возрастает от  $Q_x$  до  $Q'_x$ , т/ч. Определить производительность водоочистки в часы максимума  $Q'_x$ , т/ч, при условии, что потери конденсата в процентах общей паропроизводительности котлов, а также продувка являются постоянными при обоих режимах.

8-59. Коэффициент упаривания питательной воды в котле равен 28. Определить сухой остаток умягченной воды, если ее добавка составляет 10%, а сухой остаток котловой воды равен 1500 мг/кг.

Ответ: 535,0 мг/кг.

8-60. По различным причинам сопротивление линии, отводящей воду из расширителя непрерывной продувки, может значительно возрасти. В результате этого расширитель переполнится продувочной водой, и она будет вынесена в атмосферный деаэрактор. Можно ли обнаружить такое явление, если оно возникает, и каким образом?

8-61. Сухой остаток питательной воды равен 40 мг/кг, а щелочность ее 0,3 мг-экв/кг. По какому показателю: по щелочности или по сухому остатку необходимо контролировать водный режим котла, если допустимый сухой остаток котловой воды равен 1200 мг/кг, а щелочность ее не должна превышать 7 мг-экв/кг?

8-62. Добавка умягченной воды в питательную систему котлов составляет летом 25 и зимой 40% общего количества питательной воды. Качество добавляемой воды характеризуется следующими данными: щелочность 0,6 мг-экв/кг, сухой остаток 160 мг/кг и концентрация кремнекислоты в пересчете на  $\text{SiO}_3^{2-}$  1,0 мг/кг.

Определить показатель, лимитирующий качество котловой воды, если предельными значениями для котловой воды являются щелочность 7 мг-экв/кг, сухой остаток 1500 мг/кг и концентрация кремнекислоты 9 мг/кг. Найти также максимальную продувку котлов летом и зимой по лимитирующему показателю.

Ответ: 2,86 и 4,58%.

8-63. В условиях, описанных в предыдущей задаче, усовершенствуя технологию обработки, концентрацию  $\text{SiO}_2$  в обработанной воде снизили до 0,6 мг/кг. Какой показатель качества котловой воды будет лимитировать водный режим котла в этом случае, если остальные данные, приведенные в задаче 8-62, остались без изменения?

8-64. Электростанция была оборудована Na-катионитной прямоточной водоочисткой, вследствие чего водный режим котлов определялся щелочностью котловой воды. В последующем эта схема была заменена H-Na-катионитной, щелочность умягченной воды после этого составила 0,5 мг-экв/кг. Будет ли в этом случае водный режим котлов лимитироваться щелочностью, если добавка умягченной воды равна 20%, продувка котлов  $p_n = 3\%$  и щелочность котловой воды 3,45 мг-экв/кг?

## § 1. СТУПЕНЧАТОЕ ИСПАРЕНИЕ

Количество загрязнений, уносимых из котла паром, характеризуется коэффициентом выноса или уноса  $Y$ , который можно определить из выражения

$$Y = S_n / S_{\text{и.в.}} \quad (8-20)$$

Качество пара, т. е. его солесодержание  $S_n$  или концентрация в нем кремнекислоты  $C_{\text{SiO}_2}$  и т. д., равно:

$$S_n = Y S_{\text{к.в.}} \quad (8-20a)$$

На практике при эксплуатации котлов стремятся к тому, чтобы  $S_n$  было минимальным. При данном коэф-

фициенте уноса  $\mathcal{Y}$ , которой для работающего котла при установившемся режиме можно считать постоянным, минимального значения  $S_{\text{п}}$  достигают, максимально снижая концентрацию когловой воды  $S_{\text{к.в.}}$ , что можно выполнить различными способами.

Из уравнения солевого баланса (8-8), пренебрегая  $S_{\text{п}}$ , можно получить, что

$$S_{\text{к.в.}} = S_{\text{п.в.}} D_{\text{п.в.}} / D_{\text{пр.}}$$

и, следовательно, заменив  $S_{\text{к.в.}} = S_{\text{п.в.}} / \mathcal{Y}$ , найдем равенство

$$S_{\text{п.в.}} = \mathcal{Y} \frac{S_{\text{п.в.}} D_{\text{п.в.}}}{D_{\text{пр.}}} \quad (8-206)$$

Таким образом, снизить значение  $S_{\text{п}}$  можно уменьшением  $S_{\text{п.в.}}$ , например, сократив добавку умягченной воды в питательную систему котлов, уменьшив размер присосов в конденсаторах турбины, применив обессоливание либо увеличив размер продувки  $D_{\text{пр}}$ . Уменьшение  $D_{\text{п.в.}}$ , очевидно, не может рассматриваться как способ улучшения  $S_{\text{п}}$ . Качество питательной воды  $S_{\text{п.в.}}$  зависит от размера потерь конденсата (при достаточной герметичности конденсаторов в отношении присосов сырой воды), которые в условиях действующей электростанции практически постоянны.

Для обычных котлов, не оборудованных ступенчатым испарением, увеличить продувку часто затруднительно, так как это ведет к большим тепловым потерям. Обеспечение высокого качества вырабатываемого котлом пара в результате увеличенных размеров продувки возможно, если испарение воды в котле организовано по ступенчатой схеме, приведенной на рис. 8-6, на котором представлена схема циркуляции воды в котле с одноступенчатым рис. 8-6,а и двухступенчатым рис. 8-6,б испарением. Последняя отличается тем, что в ней предусмотрено два самостоятельных контура циркуляции 3, 4, водяные объемы которых сообщаются между собой только через отверстие 1, сделанное в разделительной перегородке 2. Питательная вода поступает в первый, так называемый чистый, отсек 3, т. е. в первую ступень испарения. Продувочная вода этого отсека служит питательной водой второго солевого отсека (вторая ступень испарения).

Эти ступени испарения можно рассматривать как два самостоятельных паровых котла с общим паровым

объемом, последовательно включенных по питательной воде. В таком случае, снабдив величины, относящиеся к первому отсеку, одним штрихом, а ко второму — двумя, можно написать, используя формулу (8-20а):

$$S'_n = Y' \frac{S_{п в} D_{п в}}{D_{пр}}; S''_n = Y'' \frac{S'_{п в} D_{п в}}{D_{пр}}.$$

Найдем отношение  $S'_n/S''_n$ :

$$\frac{S'_n}{S''_n} = \frac{Y' S_{к в} D_{п в}}{D_{пр}} \bigg/ \frac{Y'' S'_{п в} D_{п в}}{D_{пр}}.$$

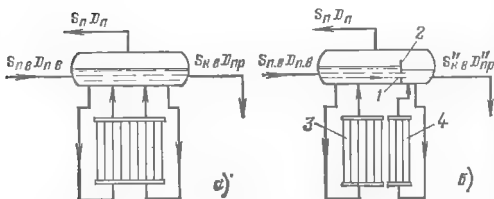


Рис. 8-6 Схема котла.

Для этого следует произвести соответствующие замены и сокращения, пользуясь следующими соотношениями:

$$D''_{пр} = \rho''_в D_{пр}; D'_{пр} = \rho'_в D_{п в}; Y' \approx Y''.$$

Окончательно получим:

$$\frac{S'_n}{S''_n} = \frac{S_{п в}}{S'_{к в}} \frac{\rho''_п}{\rho'_в}.$$

Оба сомножителя меньше единицы, и, следовательно, концентрация веществ в паре первого отсека (солеосодержание) будет существенно меньше таковой во втором (солевом) отсеке.

Для вывода следующих ниже зависимостей удобно принять паропроизводительность котла, оборудованного ступенчатым испарением, равной 100 т/ч. Тогда численное значение продувки  $\rho_p$  и паропроизводительности второй ступени  $n$  можно выразить в процентах и в тоннах на час. Для котла с двумя ступенями испарения

можно написать следующие уравнения баланса примесей:

а) для котла в целом

$$(100 + p_n) S_{п.в} = 100 S_{п.г} + p_n S_{к.в}; \quad (8-21)$$

б) для первой ступени испарения, т. е. для чистого отсека,

$$(100 + p_n) S_{п.в} = (100 - n) S'_{п.г} + (n + p_n) S'_{к.в}.$$

Подставив  $S'_{п.г} = Y' S'_{к.в}$ , получим:

$$(100 + p_n) S_{п.в} = (100 - n) Y' S'_{к.в} + (n + p_n) S'_{к.в},$$

откуда

$$S'_{к.в} = \frac{100 + p_n}{n + p_n + (100 - n) Y'} S_{п.в}. \quad (8-22)$$

Значением  $(100 - n) Y'$  как весьма малым по сравнению с  $n + p_n$  можно пренебречь, тогда

$$S'_{к.в} = \frac{100 + p_n}{n + p_n} S_{п.в}; \quad (8-23)$$

в) для второй ступени испарения, т. е. для солевого отсека,

$$(n + p_n) S'_{к.в} = n S''_{п.г} + p_n S''_{к.в}.$$

Так как  $S''_{п.г} = Y'' S''_{к.в}$ , то

$$(n + p_n) S'_{к.в} = (Y'' n + p_n) S''_{к.в},$$

откуда

$$S''_{к.в} = \frac{n + p_n}{n Y'' + p_n} S'_{к.в}. \quad (8-24)$$

При малых значениях  $Y''$  и  $n$  произведением  $n Y''$  можно пренебречь, и тогда

$$S''_{к.в} = \frac{n + p_n}{p_n} S'_{к.в}; \quad (8-24a)$$

г) уравнение баланса примесей в паре

$$100 S_{п.г} = (100 - n) S'_{п.г} + n S''_{п.г},$$

откуда

$$S_{п.г} = \left(1 - \frac{n}{100}\right) S'_{п.г} + \frac{n}{100} S''_{п.г}. \quad (8-25)$$

Выведенные формулы справедливы, если переброс котловой воды из солевого отсека в чистый отсутствует. Переброс существенно отражается на водном режиме

котла. Если выразить размер переброса из второй ступени в первую (в процентах от  $D_n$ ) через  $r$ , то приведенные формулы для  $S'_{к.в}$  и  $S''_{к.в}$  примут следующий вид:

$$S'_{к.в} = \frac{(100 + p_n) S_{п.в} + r S''_{к.в}}{n + r + p_n}; \quad (8-26)$$

$$S''_{к.в} = \frac{r + n + p_n}{r + p_n} S'_{к.в}. \quad (8-27)$$

Отношение  $S''_{к.в}/S'_{к.в} = K_p$  называется кратностью концентраций между соевым и чистым отсеками. Следовательно,

$$K_p = \frac{n + p_n}{n Y' + p_n}, \quad (8-28)$$

откуда

$$n = \frac{K_p - 1}{1 - K_p Y''} p_n. \quad (8-29)$$

Произведение  $K_p Y''$  не превышает 0,08—0,1; поэтому в ряде случаев им можно пренебречь и расчет вести по упрощенной формуле

$$n (K_p - 1) p_n. \quad (8-30)$$

Во всех приведенных формулах коэффициент уноса  $Y$  выражен в долях единицы.

#### ПРИМЕРЫ

8-10. Проектируется котельная, в состав которой входят котлы давлением 11,0 МПа. Добавка обработанной обескремнившей воды составляет 20%, ее сухой остаток 250 мг/кг и концентрация  $S_{SiO_2} = 1,0$  мг/кг. Возможно ли в этих условиях на котлах, не

оборудованных ступенчатым испарением, получить пар с концентрацией  $S_{O_2} = 0,02$  мг/кг и солесодержанием 0,2 мг/кг, если коэффициент выноса по общему солесодержанию 0,03%, а по кремниесодержанию 1,0%. Продувка котлов не должна превышать 3%.

Решение. Качество пара можно определить по формуле (8-20), если известно качество котловой воды  $S_{к.в}$ , которое в свою очередь определяется выражением.

$$S_{к.в} = \frac{100 + p_n}{p_n} S_{п.в}.$$

Следовательно, для решения задачи необходимо вначале определить солесодержание и кремниесодержание питательной воды. Воспользуемся формулой

$$S_{п.в} = (a_x/100) S_x,$$

где  $S_x$  — показатель качества обработанной воды.



Подставив значения  $S_{\kappa}$  и  $\alpha_{\kappa}$ , найдем

$$S_{\kappa \text{ в}} = 0,2 \cdot 250 = 50 \text{ мг/кг}$$

и для концентрации  $\text{SiO}_2^{2-}$

$$S_{\kappa \text{ в}} = 0,2 \cdot 1 = 0,2 \text{ мг/кг.}$$

Сухой остаток котловой воды равен

$$S_{\kappa \text{ в}} = (103/3) \cdot 50 = 1710 \text{ мг/кг,}$$

а концентрация в ней кремнекислоты

$$C_{\kappa \text{ в}}^{\text{SiO}_2} = (103/3) \cdot 0,2 = 6,86 \text{ мг/кг.}$$

Солеосодержание пара равно

$$S_{\text{п}} = 3 \cdot 10^{-4} \cdot 1710 = 0,513 \text{ мг/кг,}$$

а кремнеосодержание

$$C_{\text{п}}^{\text{SiO}_2} = 0,01 \cdot 6,86 = 0,07 \text{ мг/кг}$$

Следовательно качество пара не удовлетворяет условиям примера при продувке 3%

8-11. Для обеспечения качества пара, приведенного в примере 8-10 необходимо оборудовать котлы ступенчатым испарением. Определить производительность второй ступени при продувке котла 3% и качество пара по солеосодержанию и кремнеосодержанию по каждой ступени и по котлу в целом, используя данные рассмотренного примера

Решение Вначале задаемся кратностью концентраций котловой воды в отсеках, которая обычно лежит в пределах 3—10. Принимаем  $K_{\text{в}} = 5$ . Тогда по формуле (8-30) находим  $n = 12\%$ . Оределим сухой остаток и кремнеосодержание котловой воды, используя формулы (8-23) и (8-24a):

$$S'_{\kappa \text{ в}} = (103/15) \cdot 50 = 344 \text{ мг/кг и } (S'_{\kappa \text{ в}})_{\text{SiO}_2} = \\ = (103/15) \cdot 0,2 = 1,37 \text{ мг/кг;}$$

$$S''_{\kappa \text{ в}} = (15/3) \cdot 344 = 1710 \text{ мг/кг и } (S''_{\kappa \text{ в}})_{\text{SiO}_2} = \\ = (15/3) \cdot 1,37 = 6,85 \text{ мг/кг.}$$

Используя формулы (8-20a) и (8-25), находим качество пара а) по общему солеосодержанию, мг/кг  $S'_{\text{п}} = 0,1$ ,  $S''_{\text{п}} = 0,5$  и б) по кремнеосодержанию, мг/кг  $S'_{\text{п}} = 0,013$ ,  $S''_{\text{п}} = 0,032$  и  $S_{\text{п}} = 0,016$

Таким образом, применение ступенчатого испарения позволило получить требуемое качество пара

8-12 Для котла давлением 11,0 МПа оборудованного двуступенчатым испарением, определить процентное количество кремнекислоты, которое унесется паром, и сравнить его с количеством, уносимым паром до оборудования котла ступенчатым испарением. Необходимые для расчета данные взять из примеров 8-10 и 8-11

Решение В уравнении баланса для первой ступени

$$(100 + p_{\text{п}}) S_{\kappa \text{ в}} = (100 - n) S'_{\text{п}} + (n + p_{\text{п}}) S'_{\kappa \text{ в}},$$

где величина  $(100 - n) S'_{\text{п}}$ , г/ч, характеризует вынос кремнекислоты паром, а  $(n + p_{\text{п}}) S_{\kappa \text{ в}}$ , г/ч, — котловой водой. Следовательно, относ-

только количество кремнекислоты, %, кото. ее уносит: и котла паром, будет равно:

$$(\text{SiO}_3^{2-})'_n = \frac{(100 - n) S'_n}{(100 + P_n) S_{п.в.}} \cdot 100,$$

где  $S'_n$  и  $S_{п.в.}$  — в данном случае концентрация  $\text{SiO}_3^{2-}$  соответственно в паре первой ступени и питательной воде. Подставив численные значения из примера (8-11), найдем  $(\text{SiO}_3^{2-})'_n = 5,85\%$ .

Аналогично из уравнения баланса примесей для второй ступени испарения найдем, что доля кремнекислоты, уносимой паром второй ступени, равна:

$$(\text{SiO}_3^{2-})''_n = \frac{n S''_n}{(100 + P_n) S_{п.в.}} \cdot 100 = \frac{0,032 \cdot 12}{103 \cdot 0,2} \cdot 100 = 1,86\%.$$

Всего с паром выносятся 8,36% кремнекислоты от общего количества, поступившего в котел.

До оборудования котла ступенчатым испарением выносятся

$$(\text{SiO}_3^{2-})_n = \frac{100 \cdot 0,07}{103 \cdot 0,2} \cdot 100 = 34\%$$

кремнекислоты от выносимого в котел ее количества

8-13. В котле, оборудованном ступенчатым испарением, как указано в примере 8-11, появился переброс котловой воды из солевого отсека в чистый. Размер этого переброса составляет 4% паропроизводительности котла. Определить, пользуясь данными примера 8-10, как это отразится на размере выноса из котла паром кремнекислоты?

Решение. По формулам (8-26) и (8-27) определяем вначале концентрацию кремнекислоты в котловой воде первой и второй ступеней. Подставив численные значения входящих в них величин, найдем

$$S'_{к.в.} = 1,08 + 0,21 S''_{к.в.} \text{ и } S''_{к.в.} = 2,72 S'_{к.в.}$$

Решив совместно два эти уравнения, получим  $S'_{к.в.} = 2,5$  мг/кг и  $S''_{к.в.} = 6,8$  мг/кг, а также концентрацию кремнекислоты в паре  $S'_n = \gamma S'_{к.в.} = 0,01 \cdot 2,5 = 0,025$  мг/кг и  $S''_n = 0,01 \cdot 6,8 = 0,068$  мг/кг. На основе этих данных и соотношений, приведенных в решении примера 8-12, найдем, что унос кремнекислоты паром первой ступени составляет 10,8%, второй 4% и по котлу 14,8%. Следовательно, появление переброса увеличило вынос  $\text{SiO}_3^{2-}$  паром на 6,44%.

8-14

8-65. Солеосодержание питательной воды котлов высокого давления равно 42 и кремнеосодержание 0,25 мг/кг. Кратность концентрации котловой воды между солевым и чистым отсеками равна четырем. Определить солеосодержание

держания (а) и кремнекислородное содержание (б) котловой воды в ступенях и концентрацию кремниевой кислоты в д.ре котла (в) при продувке 2,5% и коэффициенте выноса по  $\text{SiO}_3^{2-}$   $Y' = 0,8$  и  $Y' = 0,5\%$ .

Ответ: а) 430 и 1720 мг/кг; б) 2,56 и 10,2 мг/кг; в) 0,024 мг/кг.

8-66. Проектируется котельная, в состав которой входят котлы давлением 11,0 МПа, оборудованные ступенчатым испарением. Добавка обработанной воды соленосодержанием 450 и кремнекислородным 2,5 мг/кг составляет 10%. Рассчитать водный режим котлов т. е. найти: а) лимитирующий показатель качества котловой воды и продувку по нему; б) кратность концентраций котловой воды между ступенями; в) сухой остаток котловой воды в отс. как. Учесть, что сухой остаток котловой воды чистого отсека не должен превышать 450 мг/кг, а предельная концентрация кремниевой кислоты в солевом отсеке составляет 10 мг/кг.

Ответ: а)  $p_{\text{SiO}_2} = 2,6\%$ ; б)  $K_p = 4$ ; в)  $S'_{\text{к.в.}} = 450$  и  $S''_{\text{к.в.}} = 1800$  мг/кг.

8-67. На основе данных задачи 8-66 определить кратность концентраций и сухой остаток котловой воды в ступенях в случае появления переброса воды из второй ступени в первую в размере 1,5% паропроизводительности котла; продувка котла остается неизменной.

Ответ:  $K_p = 3$ ,  $S'_{\text{к.в.}} = 630$  и  $S''_{\text{к.в.}} = 1800$  мг/кг.

8-68. Как следует из условий задачи 8-67, появление переброса котловой воды из второй ступени в первую вызвало увеличение сухого остатка воды в чистом отсеке с 450 до 630 мг/кг. Какими практически приемлемыми способами можно достигнуть того, чтобы при той же продувке котла  $p_{\text{в}} = 2,6\%$  сухой остаток котловой воды чистого отсека снизить до прежнего значения 450 мг/кг?

8-69. При расчете схемы двухступенчатого испарения (переброс не учитывался) были получены следующие данные: продувка котла — 2,5%; соленосодержание котловой воды чистого отсека — 328 и солевого — 1640 мг/кг; паропроизводительность солевого отсека — 10%. Соленосодержание питательной воды составляло 40 мг/кг. После осуществления этого проекта испытанием на котле было установлено, что сухой остаток котловой воды в чистом

отсеке увеличился при проектной продувке котла до 478 мг/кг. Это произошло из-за появившегося переброса, размер которого составлял 1,6% паропроизводительности котла. Для приведения качества котловой воды чистого отсека к норме было решено изменить паропроизводительность солевого отсека, оставив без изменения продувку. Определить новое значение  $n$ .

Ответ:  $n=16,4\%$ .

8-70. В условиях, описанных в задаче 8-69, снизить сухой остаток котловой воды чистого отсека с 478 до 378 мг/кг можно было бы увеличением продувки котла. До какого значения необходимо увеличить для этого продувку котла и приемлемо ли это значение?

8-71. Для снижения сухого остатка котловой воды чистого отсека с 478 до 328 мг/кг в условиях, описанных в задаче 8-69, необходимо было бы увеличить продувку до 8,9%. Пользуясь данными упомянутой задачи, определить кратность концентраций котловой воды между ступенями, которая установилась бы при таком значении продувки.

Ответ:  $K_p=1,98$ .

8-72. Показать, что при увеличении продувки котла, оборудованного ступенчатым испарением, кратность концентрации котловой воды между ступенями приближается к единице, т. е. при  $p_n \rightarrow \infty$   $K_p \rightarrow 1$ .

8-73. В котле осуществлено двухступенчатое испарение с выносными циклонами, паропроизводительность которых составляет 15% производительности котла. Схема ступенчатого испарения с выносными циклонами отличается тем, что в ней переброс  $r=0$ . Котел работал при кратности концентраций  $K_p=8,5$ , продувке  $p_n=2\%$  и сухом остатке питательной воды 51 мг/кг. В процессе эксплуатации вследствие возросшего возврата конденсата сухой остаток питательной воды снизился до 30 мг/кг, в то время как кратность концентраций  $K_p$  осталась прежней.

Является ли неизменяемость  $K_p$  при изменении  $S_{п.в.}$ , когда  $r=0$ ,  $p_n=\text{const}$  и  $Y'=Y''\approx 0$ , частным случаем или общей закономерностью?

8-74. Показать, что для данной паропроизводительности второй ступени  $n$  и неизменной продувке котла  $p_n$  кратность концентраций  $K_p$  котловой воды между ступенями остается постоянной при изменении качества питательной воды.

8-75. Общеизвестно, что при прочих равных условиях пар, получаемый от котла, оборудованного ступенчатым испарением, отличается заметно меньшим содержанием примесей, чем пар, вырабатываемый котлом без ступенчатого испарения. Объяснить, вследствие чего достигается такой эффект?

8-76. Какими значениями кратности концентраций котловой воды между ступенями и продувки будет характеризоваться водный режим котла, рассмотренного в задаче 8-73, если поддерживать постоянной не продувку котла, а концентрацию котловой воды в солевом отсеке?

Ответ:  $K_p=13,3$ ;  $p_n=1,22\%$ .

8-77. Схема котла, оборудованного двухступенчатым испарением, была рассчитана на сухой остаток питательной воды  $S_{п.в}=70$  мг/кг. Паропроизводительность второй ступени испарения была определена в 15% при продувке котла 3%. После пуска котла оказалось, что  $S_{п.в}$  изменилось и стало равно 85 мг/кг. Определить расчетное (а) и фактическое (б) значение сухого остатка котловой воды чистого отсека при условии, что расчетное значение сухого остатка котловой воды солевого отсека остается неизменным.

Ответ: а) 400 мг/кг; б) 470 мг/кг.

8-78. В котле, оборудованном двухступенчатым испарением, можно отметить три величины кратности концентраций, а именно:

$$K_p=S''_{кв}/S'_{кв}; K_p=S'_{кв}/S_{п.в} \text{ и } K_p=S''_{кв}/S_{п.в}.$$

Связаны ли между собой эти отношения (кратности концентраций) какой-либо зависимостью и какой именно?

8-79. Сухой остаток питательной воды котла, оборудованного двухступенчатым испарением, режимные и конструктивные параметры которого приведены в задаче 8-73, ввиду возросших потерь конденсата зимой увеличился до 95 мг/кг. В связи с этим возросла и концентрация котловой воды в чистом и солевом отсеках. Можно ли, увеличив продувку котла, снизить значение сухого остатка котловой воды в чистом отсеке до 450 мг/кг, если продувка не может быть увеличена сверх 7%? Доказать расчетом.

8-80. Построить график зависимости величины сухого остатка котловой воды чистого отсека от размера продувки котла для следующих условий а)  $S_{п.в}=80$  мг/кг;

$r=0$  и  $n=15\%$ , б)  $S_{п.н}=45$  мг/кг,  $r=1\%$  и  $n=15\%$ . В каком из рассмотренных случаев котел будет обладать большей «чувствительностью» к регулированию качества котловой воды чистого отсека продувкой?

8-81. Кратность концентраций котловой воды между двумя отсеками котла, включенного после монтажа в эксплуатацию, оказалась заметно меньше расчетной. Указать две возможные причины.

8-82. Определить показатели водного режима ( $K_p$ ,  $S'_{к.в.}$ ,  $S''_{к.в.}$ ) котла, оборудованного устройством двухступенчатого испарения, расчетные данные которого приведены в задаче 8-74, если фактическое солесодержание питательной воды равно 50 мг/кг.

Ответ:  $K_p=6$ ;  $S'_{к.в.}=286$  мг/кг;  
 $S''_{к.в.}=1710$  мг/кг.

8-83. Паропроизводительность второй ступени испарения составляет  $n\%$  производительности котла, оборудованного устройством двухступенчатого испарения. Определить концентрацию кремнекислоты вырабатываемого котлом пара, если солесодержание кремнекислоты в паре первой ступени составляет  $S'_п$  и во второй  $S''_п$ , мг/кг.

8-84. Котел, оборудованный устройством двухступенчатого испарения, работает при продувке  $1,5\%$  и производительности второй ступени  $15\%$ . Чему будет равно кремнесодержание пара, если концентрация кремнекислоты в котловой воде чистого отсека равна 3 мг/кг, коэффициент выноса для первой ступени  $U'=1\%$  и второй ступени  $U''=0,5\%$ . Кратность концентраций котловой воды между ступенями равна пяти, давление в котле 11,0 МПа.

Ответ:  $S_p=0,037$  мг/кг.

8-85. Сухой остаток питательной воды составляет 120 мг/кг. Определить кратность концентраций котловой воды между солевым и чистым отсеками, если продувка котла составляет  $3\%$  при паропроизводительности второй ступени  $20\%$ .

Ответ:  $K_p=7,65$ .

#### 8-4. КАЧЕСТВО ПАРА

Качество пара определяется концентрацией и составом содержащихся в нем загрязнений — кремнекислоты, солей, газов и др. Установлено, что содержание некоторых примесей в паре  $S_p$  пропорционально их концентра-

ции в воде, из которой получен пар, т. е. в котловой воде  $S_{кв}$ :

$$S_{п} = Y S_{кв}.$$

Это соотношение справедливо для таких загрязнений, как  $\text{SiO}_2$ , различные соли и  $\text{NaOH}$ , но не для аммиака или  $\text{CO}_2$ . Множитель пропорциональности  $Y$ , выраженный в долях от  $S_{кв}$ , называется коэффициентом вноса данного вещества паром, при неизменной нагрузке котла сохраняется примерно постоянным. Численное значение  $Y$  по общему солесодержанию для котлов давлением 4,0—11,0 МПа колеблется в пределах  $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ , а по выносу кремниевой кислоты для котлов высокого давления  $0,5 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ . Меньшие значения  $Y$  характеризуют солевые отсеки и котлы, добавка отработанной воды в которые велика.

Практически концентрации примесей в паре  $S_{п}$  весьма малы, что обуславливает сложность точного их определения, так как чувствительность применяемых методов анализа в ряде случаев оказывается недостаточной. Поэтому на практике прибегают к увеличению различными способами концентрации содержащихся в паре примесей. Одним из способов является так называемая частичная конденсация пара. Если в потоке насыщенного пара  $d_{п}$ , кг/ч, получить содержание небольшого количества влаги  $W_{в}$ , кг/ч, частичной его конденсацией, то эта влага «промывает» весь поток пара, т. е. содержащиеся в нем примеси практически полностью переходят в раствор:

$$d_{п} S_{п} = W_{в} S_{в},$$

откуда

$$\psi = d_{п} / W_{в} = S_{в} / S_{п},$$

где  $S_{п}$  и  $S_{в}$  — концентрации примесей соответственно в паре до образования в нем влаги и во влаге после промывки пара.

Величина  $\psi$  называется степенью обогащения пробы; она показывает, во сколько раз концентрация примесей во влаге больше концентрации их в паре до увлажнения. Если образовавшуюся влагу отделить от пара и собрать, то определение концентрации примесей может быть выполнено значительно более точно. Для пара высокого давления увлажнение может быть достигнуто при его дросселировании; при этом происходит частичная конденсация пара. Этот принцип увлажнения пара ле-

жит в основе устройства некоторых солеконцентраторов. Если обозначить через  $i_n$  и  $i_k$  энтальпии насыщенного пара до и после дросселирования, а через  $r$  — теплоту парообразования при давлении после дросселя, то можно написать следующие равенства:

$$W_n = \frac{i_k - i_n}{r} \cdot 100; \quad (8-31)$$

$$\psi_k = \frac{r}{i_k - i_n}, \quad (8-32)$$

где  $W_n$  — увлажненность пара, %.

**8-14.** Необходимо найти температуру пара котла 3,2 МПа с 720 до 683 К при  $m$  пар пров. воды, температура которой 423 К. Определить предельно допустимое солесодержание этой воды, если сухой остаток котловой воды равен 1500 мг/кг и коэффициент выноса 0,01. Соль в р-ре пара после выноса не должно превышать 0,2 мг/кг.

**Решение.** Обозначим солесодержание пара до впрыска через  $S_n$ , после впрыска  $S'_n$  и впрыскиваем. воды  $S_b$ . Тогда, принимая что на каждую килограмм пара, которого в паре впрыскивается  $b$ , кг, воды, можно написать следующее уравнение баланса примесей:

$$S'_n = bS_b + (1-b)S_n.$$

откуда

$$S_n = \frac{S'_n - (1-b)S_b}{b}.$$

Следовательно, для нахождения  $S_n$  необходимо предварительно найти значения  $b$  и  $S_b$ . Солесодержание пара до впрыска определяется сухим остатком котловой воды и коэффициентом уноса, т. е.

$$S_n = \gamma S_{кв} = 0,0001 \cdot 1500 = 0,15 \text{ мг/кг}.$$

Что касается доли воды  $b$ , впрыскиваемой в пар, то она определяется на основе баланса теплоты, который может быть представлен в виде следующего равенства:

$$i_k = bi_b + (1-b)i_n - rb,$$

откуда

$$b = \frac{i_n - i_k}{i_b - i_n + r}.$$

В этом выражении  $i_n$ ,  $i_k$ ,  $i_b$  означают энтальпии соответственно пара до впрыска, пара после впрыска и воды; значения этих величин принимают по таблицам или по  $I, S$ -диаграмме. В данном случае  $i_b = 3,34$ ;  $i_n = 3,25$  и  $i_k = 0,63$ ;  $r = 1,79$  МДж/кг. Подставив эти числовые значения в приведенную формулу и выполнив необходимые



арифметические действия, найдем  $b=0,02$ . Используя это численное значение в формуле для  $S_n$ , окончательно получим  $S_n \leq 2,72$  мг/кг. Следовательно, для впрыска может быть применен только достаточно чистый конденсат.

8-15. Принципиальная схема концентратора приведена на рис. 8-7. Насыщенный пар котла высокого давления 1, пройдя дроссельное устройство 2, попадает в сепаратор влаги 3, в котором вода отделится от пара. Отсепарированная вода направляется через холодильник 4 в датчик солемера 5, а пар — в паропровод соответствующего давления. Давление перед дросселем и в расширителе контролируется при помощи манометров 6. Определить степень обогащения пробы в этом солемере (без учета тепловых потерь) и количество образовавшейся влаги  $W$ , кг/ч, если давление пара в котле 11,0 МПа, в расширителе 2,6 МПа, расход отбираемой пробы пара равен 60 кг/ч.

Решение. Для определения степени обогащения пробы  $\psi$  находим гниаче численные значения входящих в формулу (8-32) величин, которые будут равны, кДж/кг:  $i_n=2,71$ ;  $i=2,8$  и  $r_n=1,84$ . Подставив эти данные в указанную формулу и проведя вычисления, найдем  $\psi=20,4$ . Количество влаги будет равно  $W_n=(1/20,4) \cdot 60=2,94$  кг/ч.

#### Задачи

8-86. Регулирование температуры перегрева пара котла высокого давления осуществляется в поверхностном пароохладителе, по трубкам которого протекает питательная вода с соле содержанием 35 мг/кг. Определить пропуск питательной воды в пароохладителе (в процентах паропроизводительности котла), если известно, что соле содержание пара возрастает в пароохладителе от 0,15 до 0,2 мг/кг.

Ответ: 0,14%.

8-87. Насыщенный пар котла давлением 3,3 МПа контролировался до пароохладителя поверхностного типа. Качество пара было удовлетворительным, качество перегретого пара не проверялось. Через некоторое время турбина оказалась занесенной солями, что указывало на неудовлетворительное качество пара. В чем заключается причина заноса, если ошибки контроля исключаются?

8-88. По условиям задачи 8-86 определить концентрацию в паре кремнекислоты, если концентрация ее в пит-

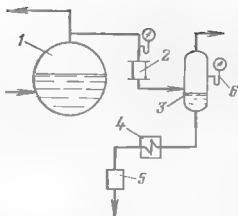


Рис. 8-7 Принципиальная схема концентратора.

тательной воде 0,5 мг/кг, в котловой воде 6 мг/кг. Коэффициент выноса  $Y=0,8\%$ .

Ответ: 0,049 мг/кг.

8-89. Конденсат турбины внезапно начал показывать окраску по феюлфталсину, которая в пробе насыщенного пара котлов отсутствует. В чем заключаются возможные причины такого явления?

8-90. Определить влажность пробы пара, %, а также степень ее обогащения  $\psi$  для начальных давлений пара, МПа: 12,0; 10,0; 8,0; 6,0 и при давлении после дросселя солемера (см. рис. 8-7) 3,6 МПа. Результаты расчета изобразить в виде графика.

8-91. В какую сторону и насколько изменится количество влаги в условиях, аналогичных условиям, рассмотренным в задаче 8-90, если дросселирование пара вести до давления 0,8 МПа.

Ответ: уменьшится до 1,76 кг/ч.

8-92. Определить расчетные значения общего солеосдержания и концентрации  $\text{SiO}_3^{2-}$  в пробе влаги, отобранной из сепаратора (рис. 8-7), для следующих условий: давление пара в котле 11,0 МПа и давление после дросселя 3,0 МПа. Солеосдержание котловой воды 800 мг/кг, кремнеосдержание воды 6,2 мг/кг, коэффициент выноса по общему солеосдержанию 0,02% и по кремнеоскислоте 0,7%.

Ответ:  $S_n = 3,07$  мг/кг;  $C_{\text{SiO}_3^{2-}} = 0,83$  мг/кг.

8-93. Конденсат турбины внезапно начал показывать окраску по феюлфталсину. Проверка показала отсутствие в паре аммиака. Какова возможная причина этого явления? Как проверить правильность предположения.

#### 8-5. НЕУСТАНОВИВШИЕСЯ РЕЖИМЫ БАРАБАНЫХ КОТЛОВ ПО КОТЛОВОЙ ВОДЕ

Концентрация веществ в котловой воде претерпевает постоянные изменения. Характер этих изменений зависит от условий работы котла и отношения паровой нагрузки к его водяному объему. Качество воды зависит от качества питательной воды  $S_{пв}$ , нагрузки котла  $D_n$  и его продувки  $p_n$ ; изменение одного из этих факторов влечет за собой изменение качества котловой воды. Поскольку при эксплуатации его необходимо поддерживать определен-

ленным, надо знать характер и скорость изменения концентрации растворенных в котловой воде веществ при изменении  $S_{п.в.}$ ,  $D_{п.}$  и  $p_{п.}$ . При увеличении концентрации веществ в питательной воде концентрация их в котловой воде повышается так же, как и при уменьшении продувки. Увеличение нагрузки также вызывает повышение концентрации веществ в котловой воде.

При пуске котла, заполненного питательной водой, концентрация веществ в котловой воде начинает увеличиваться. Скорость этого увеличения зависит от того, пускается ли котел с закрытой или открытой продувкой. В первом случае нарастание сухого остатка, щелочности,  $\text{SiO}_2^{2-}$  и других примесей можно описать уравнением

$$S'_{к.в.} = S_{п.в.} + \frac{D_{п.}}{V_{к.}} (S_{п.в.} - S_{п.}) t, \quad (8-33)$$

где  $S'_{к.в.}$  — концентрация веществ в котловой воде в момент  $t$ ;  $S_{п.в.}$  — концентрация веществ в питательной воде, мг/кг;  $D_{п.}$  — паропроизводительность котла, т/ч;  $V_{к.}$  — водяной объем котла, м<sup>3</sup>;  $t$  — время работы котла с момента пуска, ч.

Из этого уравнения видно, что концентрация примесей в котловой воде непрерывно нарастает по линейному закону. Скорость  $v$ , мг/(кг·ч), этого нарастания равна.

$$v = \frac{D_{п.}}{V_{к.}} (S_{п.в.} - S_{п.}). \quad (8-34)$$

В действительности  $S'_{к.в.}$  не может увеличиваться бесконечно, так как вещества, растворенные в котловой воде, имеют ограниченную растворимость. Кроме того, по мере возрастания  $S'_{к.в.}$  увеличивается и унос примесей с паром. Оба эти фактора ограничивают возрастание  $S'_{к.в.}$ . В тех случаях, когда  $S_{п.в.} \gg S_{п.}$ , концентрацией примесей в паре можно пренебречь. Тогда уравнение (8-33) приобретает более простой вид:

$$S'_{к.в.} = S_{п.в.} \left( 1 + \frac{D_{п.}}{V_{к.}} t \right).$$

Время  $\tau$ , необходимое для достижения концентрации котловой воды  $S^*_{к.в.}$ , можно найти из выражения

$$S^*_{к.в.} = S_{п.в.} \left( 1 + \frac{D_{п.}}{V_{к.}} \tau \right),$$

откуда

$$\tau = \frac{S_{к.в}^0 - S_{п.в}}{S_{п.в}} \frac{V_{к.}}{D_{п.}} \quad (8-35)$$

Если перед пуском котел содержал воду, концентрация примесей в которой равна  $S_0$ , то

$$S_{к.в} = S_0 + \frac{D_{п.}}{V_{к.}} S_{п.в} t.$$

У современных мощных барабанных котлов кратность испарения  $D_{п.}/V_{к.}$  достигает 3—4, что обуславливает высокую скорость увеличения концентрации веществ в котловой воде. Это следует иметь в виду, особенно в случае осложнений при работе продувочных устройств. При пуске котла с открытой продувкой характер нарастания концентрации примесей в котловой воде уже иной. Определяется он следующим уравнением:

$$S_{к.в}^t = \frac{100 + p_{п.}}{p_{п.}} S_{п.в} \left( 1 - e^{-\frac{D_{п.} p_{п.}}{100 V_{к.}} t} \right). \quad (8-36)$$

При длительной работе котла, т. е. при  $t \rightarrow \infty$ ,  $S_{к.в}^t$  стремится к пределу, равному

$$S_{к.в}^0 = \frac{100 + p_{п.}}{p_{п.}} S_{п.в}.$$

Скорость нарастания концентраций примесей в котловой воде в этом случае уменьшается со временем и при  $t \rightarrow \infty$   $v = 0$ :

$$v = \frac{100 + p_{п.}}{100} \frac{D_{п.}}{V_{к.}} e^{-\frac{D_{п.} p_{п.}}{100 V_{к.}} t} S_{п.в}. \quad (8-37)$$

Если положить, что  $S_{к.в}^t/S_{к.в}^0 = m$ , и учесть, что при  $t \rightarrow \infty$  значение  $S_{к.в}^t$  стремится к вышеуказанному пределу, то, решив уравнение (8-36) относительно  $t$ , найдем время  $\tau_1$ , в течение которого будет достигнута заданная концентрация котловой воды:

$$\tau_1 = - \frac{\lg(1-m)}{B \lg e}, \quad (8-38)$$

где

$$B = \frac{D_{п.} p_{п.}}{100 V_{к.}}.$$

При определении  $\tau_1$  следует всегда принимать  $m < 1$ , так как при  $m \rightarrow 1$   $\tau$  становится неопределенным.

Период времени, в течение которого изменяется качество котловой воды при изменении  $p_n$  или  $D_n$  (нестационарный, переходный водный режим), также представляет интерес для эксплуатации: скорость изменения концентрации вещества в котловой воде важно знать, особенно в периоды напряженной работы котлов. Обозначим предельную максимальную концентрацию примесей в котловой воде через  $S_{к.п}^0$ , а промежуточные концентрации — через  $S'_{к.п}$  и  $S''_{к.п}$ , причем  $S'_{к.п} < S''_{к.п} < S_{к.п}^0$ . Тогда время, необходимое для достижения концентрации  $S'_{к.п}(\tau'_1)$  и  $S''_{к.п}(\tau''_1)$  равно:

$$\tau'_1 = -\frac{\lg(1-m_1)}{B \lg e}; \quad \tau''_1 = -\frac{\lg(1-m_2)}{B \lg e}, \quad (8-39)$$

где  $m_1 = S'_{к.п}/S_{к.п}^0$  и  $m_2 = S''_{к.п}/S_{к.п}^0$ . Значения  $D_n$  и  $p_n$ , входящие в величину  $B$  необходимо принимать для состояний после изменения режима котловой воды. Время, необходимое для изменения концентрации примесей в котловой воде от  $S'_{к.п}$  до  $S''_{к.п}$ , очевидно, равно:

$$\Delta\tau_1 = \tau''_1 - \tau'_1.$$

8-16. Коэффициент продувки котла 180 т/ч после капитального ремонта включен в работу. Определить через сколько часов сухой остаток котловой воды достигнет нормального значения 1250 мг/кг, если сухой остаток питательной воды составляет 36 мг/кг, а водяной объем котла равен 45 м<sup>3</sup>. Котел пущен в работу при закрытой продувке.

Решение. Подставив в формулу (8-35) приведенные в задаче численные значения величин, получим:

$$\tau = \frac{(1250 - 36) \cdot 45}{36 \cdot 180} = 8,45 \text{ ч.}$$

8-17. В течение какого времени можно достигнуть примерно той же концентрации котловой воды, что и в предыдущей задаче, если котел будет пущен в эксплуатацию при степени продувки, равной 2,96?

Решение. Для решения этой задачи применим формулу (8-38), в которой примем  $m = 0,99$ . Подставив численные значения всех величин, найдем:

$$\tau = \frac{-\lg(1-0,99)}{\frac{180 \cdot 2,96}{100 \cdot 45} \lg 2,7} = 39,2 \text{ ч.}$$

Таким образом, применение продувки значительно увеличивает промежуток времени, необходимый для достижения заданной концентрации.

8-18. По условиям примера 8-17 предельный прирост сухого остатка котловой воды за первый и сороковокотый часы работы котла. Недостающие данные взять из примера 8-16.

Решение. Фактически речь идет о скорости нарастания концентрации котловой воды, значение которой можно определить по формуле (8-37), если подставить в нее  $t=1$ , а затем  $t=40$  ч:

$$v = \frac{(100 + 2,90) \cdot 180}{100 \cdot 45} e^{-\frac{180 \cdot 2,9}{100 \cdot 45}} \cdot 36 = 131 \text{ мг/(кг} \cdot \text{ч)}.$$

На сороковом часу прирост сухого остатка составит:

$$v = 148e^{-4,7} = 1,35 \text{ мг/(кг} \cdot \text{ч)}.$$

8-19. Нормальная продувка на работающем котле, не оборудованном датчиком концентрации питательной воды, вызывает до 2% что при сохранении прежней концентрации воды. Определить промежуток времени, в течение которого сухой остаток котловой воды повысится до предельно допустимого значения при паропроизводительности котла 120 т/ч и его водном объеме 40 м<sup>3</sup>. В момент и менее продувки сухой остаток котловой воды составлял 1150 мг/кг.

Решение. Предельно допустимая концентрация котловой воды по условию составляет  $1150 + 300 = 1450$  мг/кг. Максимальная концентрация солей в котловой воде равна:

$$S_{\text{к.в}} = \frac{30 + p_n}{p_n} S_{\text{п.в.}}$$

Сухой остаток питательной воды может быть найден на основе данных, характеризующих воду и ее температуру до изменения продувки, т.е.

$$S_{\text{п.в.}} = \frac{p \cdot S_{\text{к.в.}}}{100 + p_n} = \frac{3,8 \cdot 1150}{100 + 3,8} = 41 \text{ мг/кг}$$

Следовательно, максимальный сухой остаток питательной воды равен:

$$S_{\text{к.в.}}^0 = \frac{100 + 2}{2} \cdot 42 = 2140 \text{ мг/кг.}$$

Воспользовавшись этими данными и формулой (8-39), можно найти промежуток времени. Сухой остаток котловой воды возрастает от 42 до предельно допустимого значения 1450 мг/кг за следующее время:

$$\tau_1 = -\frac{\lg(1 - 0,677)}{0,6 \cdot 0,4} = 19,05 \text{ ч.}$$

где  $m = S_{\text{п.в.}}^0 / S_{\text{к.в.}}^0 = 0,677$ ;

$$B = \frac{D_v \rho_n}{100 V_{\text{к}}} = \frac{120 \cdot 2}{100 \cdot 4} = 0,05.$$

При той же продувке 2%-ный сухой остаток к той же воде увеличится от 42 до 1150 мг/кг по истечении

$$\tau_2 = -\frac{\lg(1 - 0,537)}{0,06 \cdot 0,43} = 12,95 \text{ ч.}$$

где  $m = S'_{\text{к.в.}}/S^0_{\text{к.в.}} = 0,537$ .

Таким образом, промежуток времени, в течение которого концентрация примесей в котловой воде увеличится от 1150 до 1450 мг/кг, равен:

$$\Delta\tau = \tau_1 - \tau_2 = 19,05 - 12,95 = 6,1 \text{ ч.}$$

Задачи подобного типа можно решать, пользуясь и другими формулами. Если считать времени вести не с момента, когда котел залит питательной водой, а с некоторого другого момента, например когда концентрация примесей в питательной воде составляет  $S'_{\text{к.п.}}$  от зависимости  $S'_{\text{к.в.}}$  от времени, представленная формулой (8-36), будет иметь следующий вид:

$$S'_{\text{к.в.}} = \frac{100 + p_{\text{п}}}{p_{\text{п}}} S_{\text{п.п.}} (1 - e^{-Bt}) + S'_{\text{к.в.}} e^{-Bt}.$$

Решив это равенство относительно  $e^{-Bt}$  и  $t$ , найдем

$$e^{-Bt} = \frac{S^0_{\text{к.в.}} - S'_{\text{к.в.}}}{S^0_{\text{к.в.}} - S'_{\text{к.п.}}} \text{ и } t = -\frac{\lg A}{B \lg e},$$

$$S^0_{\text{к.в.}} = \frac{100 + p_{\text{п}}}{p_{\text{п}}} S_{\text{п.п.}} \quad 1 - \frac{S^0_{\text{к.п.}} \cdot S'_{\text{к.в.}}}{S^0_{\text{к.п.}} \cdot S'_{\text{к.п.}}}.$$

Подставив в формулу для  $t$  численные значения, найдем то же на сие. Для этого определим  $A$  и  $B$  по формулам

$$A = \frac{2140 - 1450}{2140 - 1150} = 0,696 \text{ и } B = \frac{120 \cdot 2}{100 \cdot 10} = 0,06.$$

Тогда

$$t = -\frac{\lg 0,696}{0,06 \lg e} = 6,1 \text{ ч.}$$

#### ЗАДАЧИ

8-94. Котел паропроизводительностью 2 т/ч и водяным объемом 16,5 м<sup>3</sup> заполнен питательной водой, сухой остаток которой 36 мг/кг и включен в работу при закрытой продувке. Через сколько времени концентрация солей в котловой воде достигнет 1250 мг/кг? Объяснить почему возникает столь большое различие в скорости нарастания концентрации солей в котловой воде в примере 8-16.

Ответ: через 27,8 ч.

8-95. На котле, работавшем с нагрузкой 140 т/ч, неожиданно испортилась непрерывная продувка. К моменту отказа в работе продувочных устройств сухой остаток котловой воды составлял 1150 мг/кг. По данным теплотехнического испытания этого котла, максимальное значение сухого остатка котловой воды может быть не больше 1450 мг/кг. Определить, сколько времени остается в распоряжении дежурного инженера для принятия необходимых мер, прежде чем будет достигнута предельная концентрация котловой воды. Что необходимо делать, если не удастся восстановить работоспособность продувочных устройств за найденное расчетом время? Сухой остаток питательной воды равен 45 мг/кг, а водяной объем котла 50 м<sup>3</sup>.

Ответ: 2,38 ч.

8-96. На выяснение причины отказа в работе продувочных устройств котла (задача 8-95), работавшего все это время с нагрузкой 140 т/ч, было затрачено 50 мин, после чего оказалось, что на устранение неисправностей необходимо еще минимум 2 ч, в то время как согласно расчету осталось всего 93 мин. Дежурный инженер станции нашел выход и продержал работающий котел без продувки еще 2 ч, не превысив в то же время норматива котловой воды по сухому остатку. Что сделал дежурный инженер? Докажите расчетом возможность этого мероприятия.

8-97. После капитального ремонта котел паропроизводительностью 100 т/ч с водяным объемом 40 м<sup>3</sup> был заполнен питательной водой, сухой остаток которой равен 70 мг/кг, и включен в работу. Котел оборудован устройством для ступенчатого испарения с паропроизводительностью второй ступени  $n=15\%$ , кратность концентраций котловой воды в ступенях равна шести. Определите время, в течение которого будет достигнута предельная концентрация примесей в котловой воде первой ступени, если продувка котла равна 3%, а водяной объем первой ступени 34 м<sup>3</sup>, переброс отсутствует.

8-98. При условиях, разобранных в примере 8-16, было найдено, что предельного солевого содержания котловой воды (1250 мг/кг) можно достигнуть при работе котла без продувки через 8,45 ч. Определить содержание котловой воды, которое будет достигнуто через 8,45 ч, если пустить котел при открытой продувке, размер которой 3%. Недостающие данные взять из примера 8-17.

Ответ: 790 мг/кг.



8-99. На котле давлением 11,0 МПа, работающем с паропроизводительностью 170 т/ч, продувка вследствие неисправностей неожиданно в 20 ч снизилась с 3 до 2,2%. Водный режим котла лимитировался содержанием кремниевой кислоты, концентрация которой в питательной воде была равна 0,43 мг/кг. Предельная концентрация  $\text{SiO}_2$  в котловой воде солевого отсека составляет 15 мг/кг. До утра котел нельзя было останавливать, хотя по графику нагрузки можно было несколько уменьшить выработку пара котельной. Что необходимо сделать, чтобы продержаться котел под нагрузкой 10 ч, не превышая в то же время предельного содержания кремниевой кислоты? Подтвердить расчетом.

8-100. Производительность котла увеличили от 120 до 180 т/ч, оставив при этом прежний размер продувки 2,3%. Определить, через сколько часов с момента изменения нагрузки концентрация примесей в котловой воде достигнет 1600 мг/кг, если при производительности котла 120 т/ч сухой остаток котловой воды составлял 1100 мг/кг. Водяной объем котла равен 55 м<sup>3</sup>.

8-101. При работе котла, данные о котором приведены в задаче 8-100, с нагрузкой 150 т/ч сухой остаток питательной воды возрос от 25 до 40 мг/кг. Сухой остаток котловой воды в этот момент был равен 1200 мг/кг. Определить время, в течение которого сухой остаток котловой воды достигнет критического значения, которое на 20% выше указанной эксплуатационной нормы, если не изменять продувку. Необходимые цифровые данные взять из задачи 8-100.

Ответ: примерно 10 ч.

8-102. Что необходимо делать в условиях, описанных в предыдущей задаче, чтобы не превысить критическое содержание котловой воды в случае, если невозможно увеличить продувку котла?

8-103. Дать анализ формулы (8-36), в результате которого нужно ответить на вопрос, какие конструктивные особенности котла и эксплуатационные факторы способствуют быстрому нарастанию концентрации вещества в котловой воде.

## 8-6. КОРРОЗИЯ ОБОРУДОВАНИЯ

В практике эксплуатации теплотехнического оборудования электростанций наиболее часто встречается коррозия, вызываемая электрохимическими процессами, со-

стоящими в том, что на участках, именуемых анодами, металл будет переходить в раствор в виде двухвалентного иона  $Fe^{2+}$ .



Остающиеся в металле свободные электроны  $e$  будут по металлу перемещаться на участки с более положительным потенциалом, которые называются катодами. Для протекания электрохимического процесса коррозии необходимо, чтобы свободные (некомпенсированные) электроны непрерывно удалялись с катодных участков. В противном случае происходит выравнивание потенциалов электродов, и процесс коррозии прекращается.

Уменьшение начальной разности потенциалов электродов гальванического коррозионного элемента, приводящее к уменьшению интенсивности коррозии, называется поляризацией. Электродные процессы, уменьшающие поляризацию, т. е. интенсифицирующие коррозию, называются деполяризацией, а вещества, способствующие деполяризации, — деполяризаторами. Роль деполяризаторов могут выполнять окислители различного рода, т. е. вещества, способные присоединять электроны. В условиях водного режима электрода такой роль деполяризаторов чаще всего выполняют растворенный в воде кислород (кислородная деполяризация)



или ионы водорода (водородная деполяризация)



Чаще всего эти катодные процессы протекают параллельно, если для этого существуют необходимые условия.

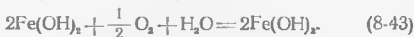
Как показывает опыт эксплуатации, роль деполяризатора могут выполнять и нитриты, т. е. соли азотистой кислоты  $HNO_2$ . Вероятное течение процесса может быть описано следующей реакцией:



Возможны и другие схемы протекания процесса деполяризации, в котором принимают участие нитриты. Деполяризатором могут явиться также ионы меди  $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$  и железа  $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ .

Система, состоящая из анода и катода, представляет собой гальваническую пару (гальванический элемент). В таких системах, как и в обычных гальванических элементах, в растворе электролита происходит движение катионов к катоду и анионов к аноду, что делает электрическую цепь элемента замкнутой. Следовательно, для протекания электрохимического коррозионного процесса необходимо возникновение гальванической пары, т. е. двух участков на поверхности металла с различными потенциалами, а также электролита, в который погружены эти участки металла, и деполяризаторов. Если не выполнено хотя бы одно из этих условий, то возможность протекания процесса коррозии исключается.

Результатом электрохимической коррозии с кислотной деполяризацией является образование гидроокиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , которая растворенным в воде кислородом переводится в гидроокись:



Примером химического процесса коррозии является реакция перегретого пара с железом:



сопровождающаяся выделением водорода.

Скорость коррозии может быть выражена массой металла, разрушенного за 1 год (8760 ч) на  $1 \text{ м}^2$  его поверхности. Ее можно также выразить глубиной проникновения коррозионных повреждений в толщу металла за 1 год  $P$ , мм/год. При равномерной коррозии для черных металлов действительно соотношение  $P=1,12 K$ . Среди различных видов электрохимической коррозии наибольшую опасность для паровых котлов представляет межкристаллитная коррозия, отличительной особенностью которой является то, что металл разрушается по границам кристаллитов (зерен). Эти разрушения проявляются вначале в виде весьма мелких не видимых невооруженным глазом трещин, проходящих по границам кристаллитов. Межкристаллитная коррозия возникает при одновременном действии следующих трех факторов: высоких растягивающих напряжений в металле; неплотностей в заклепочных швах и вальцовочных соединениях; агрессивных свойств котловой воды. Если один из этих факторов отсутствует, то межкристаллитная коррозия маловероятна.

Агрессивность котловой воды зависит от состава растворенных в ней веществ и их концентрации. Среди этих веществ наиболее важную роль играет едкий натр. Агрессивность котловой воды в отношении хрупких разрушений при прочих равных условиях в значительной мере зависит от относительной щелочности, ‰, котловой воды, которую можно определить по формуле

$$\text{Щ}_{\text{от}} = \frac{\text{Щ}_{\text{к.в}} - 0,02\text{C}_{\text{PO}_4^{3-}}}{\text{S}_{\text{к.в}}} \cdot 40 \cdot 100, \quad (8-45)$$

где  $\text{S}_{\text{к.в}}$  — солесодержание котловой воды, мг/кг;  $\text{C}_{\text{PO}_4^{3-}}$  — концентрация фосфатов в котловой воде, если фосфатирование проводится тринатрийфосфатом, мг/кг.

Для котлов, работающих без фосфатирования, формула приобретает более простой вид:

$$\text{Щ}_{\text{от}} = \frac{40\text{Щ}_{\text{к.в}}}{\text{S}_{\text{к.в}}} \cdot 100. \quad (8-46)$$

Принято считать, что допустимое значение относительной щелочности котловой воды  $\text{Щ}_{\text{от}}$  не должно превышать 20‰. Если в питательную систему добавляют умягченную воду, то относительная щелочность воды зависит от состава исходной воды и метода ее обработки. Для некоторых методов обработки могут быть выведены следующие зависимости:

а) прямоточное Na-катионирование

$$\text{S}_{\text{н.в}} \geq \frac{100\text{Ж}_{\text{к}}\mathcal{E}}{\text{Щ}_{\text{от}}}; \quad (8-47)$$

б) известкование и содовое известкование

$$\text{S}_{\text{н.в}} \geq \frac{100\text{Щ}_{\text{к}}\mathcal{E}}{\text{Щ}_{\text{от}}} + \mathcal{E}'\text{Ж}_{\text{к}}; \quad (8-48)$$

в) H-Na-катионирование

$$\text{S}_{\text{н.в}} \geq \frac{100\text{Щ}_{\text{к}}\mathcal{E}}{\text{Щ}_{\text{от}}} + \mathcal{E}'\text{Ж}_{\text{к}}; \quad (8-49)$$

где  $\text{Щ}_{\text{к}}$  — щелочность умягченной воды, мг-экв/кг;  $\text{S}_{\text{н.в}}$  — сухой остаток исходной воды, мг/кг;  $\mathcal{E}$  — эквивалент для NaOH;  $\text{Щ}_{\text{от}}$  — относительная щелочность котловой воды, ‰;  $\text{Ж}_{\text{к}}$  — жесткость воды, поступающей на H-катионитные фильтры;  $\mathcal{E}'$  — снижение сухого остатка исходной воды, приходящееся на 1 мг-экв/кг удаленной карбонатной жесткости, мг.

Следовательно, произведения  $\mathcal{E}'J_K$  и  $\mathcal{E}'yJ_K$  характеризуют общее снижение сухого остатка исходной воды в результате ее обработки. При ориентировочных расчетах значение  $\mathcal{E}'$  можно принимать равным 45 мг. Как следует из приведенных зависимостей, чтобы относительная щелочность котловой воды не превышала предельного значения, сухой остаток исходной воды не должен быть меньше некоторого определенного значения.

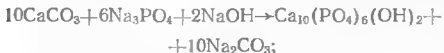
Наиболее радикальной мерой борьбы с агрессивностью котловой воды является полное удаление из нее свободной натровой щелочи. Режим котловой воды, при котором в ней отсутствует свободный NaOH, получил название нуль-каустического режима, или режима чисто фосфатной щелочности. Он может быть практически осуществлен при питании котлов конденсатом и применяется на установках высокого давления.

В пароконденсатном тракте электростанции протекают процессы, в результате которых образуется свободный едкий натр. К таким процессам можно отнести следующие:

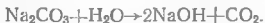
а) гидролиз силиката натрия, если  $\text{SiO}_2$  выпадает из раствора в осадок:



б) попадание в турбинный конденсат охлаждающей воды; бикарбонаты кальция и магния в результате реакции с фосфатами в котловой воде образуют едкий натр:



в) поступление в питательную систему котлов с умягченной водой карбоната или бикарбоната натрия и распад их в котле:



Таким образом, при осуществлении режима чисто фосфатной щелочности необходимо в большей или меньшей мере вести связывание, т. е. нейтрализацию едкой щелочи.

Из реакции образования гидроксипатнта следует, что 1 мг-экв, жесткости, если считать ее всю кальциевой, связывает 0,1 мг-экв NaOH и 0,9 мг-экв или 0,3 мг-иона  $\text{PO}_4^{3-}$ . Если гидратная щелочность питательной воды равна  $\text{Щ}_{\text{п.в.}}$ , мг-экв/кг, то нейтрализоваться должно

$$M = \text{Щ}_{\text{п.в.}} - 0,1 \text{ Ж}_0.$$

Количество фосфат-ионов  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ , мг/кг, вводимых в питательную воду, будет во всех случаях определяться формулой

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = 28,5 \text{ Ж}_0 + p i.$$

Тогда до а различных вводимых в котел фосфатов может быть рассчитана, например, для сочетания реагентов  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  при помощи следующих равенств:

$$2m + n = \text{Щ}_{\text{п.в.}} - 0,1 \text{ Ж}_0 = M;$$

$$m + n = \frac{1}{95} (28,5 \text{ Ж}_0 + p i) = \Phi,$$

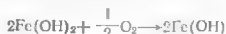
откуда

$$m = (M - \Phi);$$

$$n = (2\Phi - M),$$

где  $m, n$  концентрации соответственно  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , мг-моль/кг.

8-20. Проц с в и к три л и м и кой к р р о и к и р д н о й с п о л я р и з а ц и е й м о ж е т б ы т ь п р е д с т а в л е н с л е д у ю щ и м и р е а к ц и я м и :



Определить количество кислорода, необходимое для разрушения слоя металла толщиной в 0,1 мм на площади в 1 м<sup>2</sup> с образованием  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и количество образующегося  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Решение. Приведены две реакции, можно заметить, что окончательной результирующей



исходя из которой можно определить расход кислорода на 1 г коррозированного железа:

$$q_{O_2} = \frac{3O_2}{4Fe} = \frac{3 \cdot 32}{4 \cdot 55,8} = 0,43 \text{ г/г.}$$

Масса слеза железа толщиной 0,1 мм на площади 1 м<sup>2</sup> равна:

$$m_{Fe} = 0,01 \cdot 10\,000 \cdot 7,8 = 780 \text{ г.}$$

Следовательно, требуемое количество кислорода составит  $780 \times 0,43 = 336 \text{ г}$ . Количество образующейся  $Fe_2O_3$  можно определить из отношения

$$\frac{q_{Fe_2O_3} m_{Fe}}{2Fe} = \frac{159,7 \cdot 780}{2 \cdot 55,8} = 1116 \text{ г.}$$

При выводе этого отношения принято во внимание, что формулу гидроксиды железа можно представить в следующем виде:



8-21. По условиям примера 8-20 определить количество образующегося водорода в предположении, что коррозия происходит с участием ионов водорода, т. е. с водородной депполяризацией.

Решение Основное уравнение процесса коррозии с водородной депполяризацией может быть представлено в следующем виде:



Оно позволяет составить пропорцию, решение которой дает следующее выражение:

$$\frac{q_{H_2} m_{Fe}}{q_{Fe}} = \frac{2 \cdot 780}{55,8} = 28 \text{ г,}$$

что составит 310 л в нормальных условиях.

#### Задачи

8-104. Согласно действующим в настоящее время нормативам количество растворенного кислорода в питательной воде котлов с давлением пара 4,0 МПа не должно превышать 0,02 мг/кг. Определить число язв (свищей) в форме конуса высотой 3,5 мм и диаметром у основания 10 мм, которые могут образоваться в котле, в предположении, что в питательной воде котла содержится 0,02 мг/кг кислорода и он полностью расходуеться только на коррозию металла. В основу расчета положить следующие данные: паропроизводительность котла — 150 т/ч; продувка 4%; длительность работы между капитальными ремонтами — 8000 ч; плотность железа — 7,8 г/см<sup>3</sup>; конечным продуктом коррозии является  $Fe(OH)_3$ .

Ответ: примерно 80 тыс. свищей.

8-105. Используя условия предыдущей задачи, определить количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , образующееся в котле за 8 тыс. ч его работы.

Ответ: примерно 83 кг.

8-106. Считая, что все количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , найденное по условиям задачи 8-105, остается в котле, определить толщину слоя отложений, если поверхность нагрева принять равной  $1500 \text{ м}^2$ , плотность отложений  $5,2 \text{ г/см}^3$ , отложения образовались на  $1/10$  части поверхности нагрева.

Ответ: 0,11 мм.

8-107. Паровой котел, находящийся в простое или резерве, должен быть согласно правилам технической эксплуатации предохранен от так называемой стояночной коррозии. Для этого по одному из применяемых способов из котла спускают воду и устанавливают в барабане противни с веществами, поглощающими влагу. В качестве таких веществ могут быть применены безводный хлористый кальций или негашеная известь. Определить количество  $\text{CaCl}_2$  с двойным запасом, которое необходимо поместить в котел, чтобы поглотить водяные пары, содержащиеся в воздухе, в объеме котла, равном  $75 \text{ м}^3$ . Абсолютная влажность воздуха составляет  $30 \text{ г/см}^3$ . Считать, что водяные пары поглощаются полностью, а хлористый кальций превращается в  $\text{CaCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Ответ: 4,62 кг.

8-108. Определить по условиям задачи 8-107 количество негашеной извести, которое необходимо поместить в котел для поглощения того же количества водяных паров, которое принято в условиях предыдущей задачи.

Ответ: 14 кг.

8-109. Объяснить, почему осушка воздуха в котле, находящемся в простое, влагопоглощающими веществами устраняет коррозию металла.

8-110. Процесс нитритной коррозии с некоторой вероятностью можно представить следующим суммарным уравнением:



вполне аналогичным уравнению коррозии с кислородной деполаризацией:



Определить концентрацию в питательной воде нитритов, эквивалентную концентрации кислорода  $0,03 \text{ мг/кг}$ .



при условии, что только половина количества их восстанавливается по приведенному уравнению.

Ответ:  $C_{\text{NaNO}_2} = 0,52 \text{ мг/кг.}$

8-111. Считается, что наличие в котле продуктов коррозии может послужить причиной активной электрохимической коррозии металла котла в процессе работы и при отсутствии кислорода в питательной воде. Механизм этого процесса схематически может быть представлен следующим образом:



Образовавшаяся в котле окисная форма железа  $\text{FeO}$  способна окислять железо в магнитную закись-окись  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , которая в последующем при контакте с воздухом, например в период вскрытия котла для ремонта, вновь переходит в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Иными словами,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  является как бы «поставщиком кислорода», т. е. твердым деполяризатором.

Руководствуясь изложенным, определить количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которое должно быть в котле, чтобы вызвать такую же коррозию, какая возникает при поступлении в котел питательной воды, содержащей 0,03 мг/кг кислорода, если считать, что весь этот кислород служит для окисления железа до двухвалентного. Производительность котла по питательной воде принять равной 150 т/ч, длительность работы 1000 ч.

Ответ: 180 кг.

8-112. Используя данные задачи 8-111, определить количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которое окажется в котле, если его не удалять чисткой после того, как магнитная закись-окись железа при контакте с воздухом во время остановки котла вновь перейдет в окись железа.

Ответ: 202 кг.

8-113. Пароводяная коррозия, часто наблюдаемая в пароперегревателях, сопровождается выделением водорода, который уносится паром. Следовательно, по концентрации водорода в паре можно судить об интенсивности этого вида коррозии, если отсутствуют другие источники его поступления в пар. Какое количество железа будет разрушаться пароводяной коррозией в котле паропроизводительностью 150 т/ч, если концентрация водорода в паре составляет 0,1 мг/кг.

Ответ: 315 г/ч.

8-114. Положим, что пароводяной коррозии подвергается 10% общей поверхности пароперегревателя, равной 785 м<sup>2</sup>. Через каков промежуток времени толщина труб перегревателя уменьшится на 1 мм, если в паре содержится 0,01 мг/кг водорода, образующегося в результате процесса пароводяной коррозии, и котел работает со средней нагрузкой 150 т/ч?

Ответ: 19,5 тыс. ч.

8-115. В задаче 8-104 показано, что при питании котельного агрегата паропроизводительностью 150 т/ч водой, содержащей 0,02 мг/кг кислорода, за 8 тыс. ч работы может образоваться примерно 80 тыс. свищей, которые, если они возникнут, полностью выведут котел из строя. Это — результат местной (локальной) коррозии. На какую толщину слоя мог бы быть разрушен металл по всей поверхности нагрева котла (1430 м<sup>2</sup>), если бы коррозия была равномерной? Представляло бы это опасность для работы котла?

8-116. На одной электростанции наблюдался занос проточной части паровой турбины твердыми отложениями, в состав которых входило до 90% магнитной окиси-окиси железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При проверке качества пара и конденсата было установлено, что в пароперегревателях котлов среднего давления пар обогащается железом, концентрация которого увеличивалась на 60 мкг/кг (если считать на Fe) в результате протекавшей в змеевиках пароводяной коррозии. Какой концентрации водорода в паре отвечает указанное количество в нем железа, если считать, что все оно появляется в результате пароводяной коррозии?

Ответ: 0,3 мкг/кг.

8-117. Щелочность и сухой остаток котловой воды двух котлов, установленных в промышленной котельной, соответственно равны:  $\text{Щ}_{\text{к.в.}}=12$  мг-экв/кг;  $S_{\text{к.в.}}=3700$  мг/кг и  $\text{Щ}_{\text{к.в.}}=4$  мг-экв/кг;  $S_{\text{к.в.}}=600$  мг/кг.

В каком котле котловая вода более агрессивна в отношении межкристаллитной коррозии, если судить об этом по ее относительной щелочности при условии, что котловую воду не фосфатируют?

8-118. В питательную систему котлов среднего давления добавляю 23% умягченной воды щелочностью 2 мг-экв/кг и с сухим остатком 136 мг/кг. Определить относительную щелочность котловой воды, если размер продувки составляет 4,5%.

Ответ: 59%.

**8-119.** Как изменится относительная щелочность котловой воды в условиях, описанных в задаче 8-118, если вода будет обрабатываться не на прямоточной Na-катионитной установке, а на H- Na-катионитной водоочистке, когда жесткость воды снижается до 0,3 мг-экв/кг, а сухой остаток до 90%. Продувку котла принять равной 3%.

**Ответ:** снизится до 13,4%.

**8-120.** Введение в питательную воду сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  приводит к связыванию растворенного кислорода по реакции



Поэтому добавление в питательную воду этого реагента применяют как способ борьбы с кислородной коррозией. Определить количество 100%-ного сульфита натрия, мг/кг, которое необходимо подать в питательную воду, содержащую 1 мг/кг кислорода, для полного его связывания.

**8-121.** Определить для условий, описанных в предыдущей задаче, насколько увеличится сухой остаток котловой воды, если котел работает при продувке 2%.

**Ответ:** на 442 мг/кг.

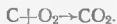
**8-122.** Если умягченную прозрачную питательную воду начать фильтровать через плотно уложенный слой железных (стальных) стружек, то содержащийся в фильтруемой воде кислород будет связываться с железом по следующей суммарной реакции:



Определить количество железных стружек, кг/год, которое расходуется при обескислороживании 1 т/ч воды, содержащей 1 мг/кг кислорода, если износ стружек принять равным 50% и остаточную концентрацию кислорода в фильтровальной воде 0,1 мг/кг. Установка работает 8,7 тыс. ч в году.

**Ответ:** 36,4 кг/год.

**8-123.** Обескислороживание воды по методу десорбции основано на том, что выделяющийся из воды в газовую фазу кислород связывается затем в реакторах углем по уравнению



Образующаяся углекислота растворяется в обескислороженной воде. Определить увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  в обескислороженной воде, если концентрация кис-

лорода в исходной воде составляет 4 мг/кг, а остаточное его количество равно 0,1 мг/кг.

Ответ: 5,46 мг/кг.

8-124. Одно из важных требований, предъявляемых к работе деаэраторов атмосферного типа, сводится к тому, что температура деаэрированной воды должна строго соответствовать давлению пара в деаэраторе, так как эффект деаэрации достигается только при условии, если вода будет кипеть. Выполняется ли это требование в деаэраторе, избыточное давление в котором равно 0,02 МПа, при барометрическом давлении 0,1 МПа и температуре деаэрированной воды 377 К?

8-125. Избыточное давление в деаэраторе равно 193 кПа, а барометрическое 0,098 МПа. Правильно ли отрегулирован тепловой режим деаэратора, если температура деаэрированной воды составляет 376 К?

8-126. Исходная вода, карбонатная жесткость которой 2,5 мг-экв/кг и сухой остаток 400 мг/кг, умягчается на Na-катионитной установке. Определить относительную щелочность котловой воды при питании котлов указанной катионированной водой.

8-127. Унос кремнекислоты в котлах высокого давления снижается примерно в 2 раза при увеличении гидратной щелочности котловой воды с 0,3 до 1,5 мг-экв/кг.

Чему должна быть рН на концетрация в котловой воде  $\text{PO}_4^{3-}$ , чтобы гидратная щелочность ее, обусловленная присутствием  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , составляла 1,5 мг-экв/кг?

Ответ: 142,5 мг/кг.

8-128. Чему будет равна щелочность котловой воды по условиям задачи 8-127, определенная по метилоранжу?

8-129. В результате реакции гексаметафосфата с едкой щелочью образуются тринатрийфосфат и вода. Определить количество эквивалентов едкого натра, связываемых (нейтрализуемых) одной молекулой гексаметафосфата  $(\text{NaPO}_3)_6$ , и эквивалентную массу последнего в этой реакции.

Ответ: 12; 51,1 мг.

8-130. Показать, что если молекула фосфата способна нейтрализовать  $n_1$  эквивалентов  $\text{NaOH}$ , то избыток фосфатного иона в котловой воде будет равен:

$$i = \frac{95 (Ш_{\text{н.в.}} - 0,1 Ж_{\text{с}}) - 28,5 Ж_{\text{с}} n_1}{n_1 p_2}$$

8-131. Охлаждающая вода имеет общую жесткость  $Ж_{\text{о.в.}}$  и карбонатную  $Ж_{\text{к}}$ , мг-экв/кг. Вывести зависимость

и быть 100  $\text{PO}_4^{3-}$  в котловой воде и катионы

присосов в конденсаторе  $\omega$ , %, нейтрализующей способности фосфата  $n_1$ , продувки котлов по пару  $p_{\text{в}}$ , %, и щелочности пара  $\text{Щ}_{\text{п}}$ , поступающего в конденсатор. Жесткостью пара, по тушающего в конденсатор, можно пренебречь. Укажи и пользоваться ответ на задачу 8-130.

8-132. Каустицикая щелочность питательной воды равна 0,3 мг-экв/кг, а жесткость 10 мг-экв/кг. Можно ли создать в этом случае режим чисто фосфатной щелочности, если применить динатрийфосфат при продувке котлов 5%? Избыток фосфат-ионов в котловой воде не должен превышать 70 мг/кг.

8-133. Электростанция, оборудованная котлами среднего давления, обратилась к наладочной организации с просьбой установить ей режим чисто фосфатной щелочности. При этом сообщалось, что восполнение потерь конденсата в размере 20% осуществляется водой, умягченной на прямоточной Na-катионитной установке. Карбонатная жесткость холодной воды 3 мг-экв/кг. Возможно ли это сделать?

8-134. На электростанции при щелочности питательной воды 50 мкг-экв/кг и жесткости 15 мкг-экв/кг было принято решение вводить в питательную воду гексаметафосфат натрия, чтобы создать чисто фосфатную щелочность при условии, что избыток  $\text{PO}_4^{3-}$  в котловой воде не должен быть меньше 60 мг/кг. Правильно ли такое решение?

8-135. Проблема коррозии металла в условиях электростанций имеет большое значение не только потому, что с ней связано разрушение металла. Для современных электростанций, оборудованных прямоточными котлами, не менее существенно загрязнение питательной воды продуктами коррозии. При pH питательной воды меньше девяти и особенно в случае содержания в ней свободной углекислоты загрязнение ее продуктами коррозии достигает значительных размеров. Указать, какие существуют в настоящее время способы борьбы с обогащением питательной воды продуктами коррозии.

Численные значения  $\eta$ ,  $\varphi$ ,  $\delta$ ,  $\beta$  для системы NaOH — CO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O [4]

| pH  | $\epsilon_1$ | $\varphi$             | $\delta$              | $\beta$                | pH   | $\epsilon_2$         | $\varphi$            | $\delta$              | $\beta$               |
|-----|--------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 4,0 | 1,004        | 4,31·10 <sup>-2</sup> | 4,29·10 <sup>-1</sup> | -1,0·10 <sup>-6</sup>  | 7,8  | 28,4                 | 27,5                 | 96,8·10 <sup>-2</sup> | 6,23·10 <sup>-7</sup> |
| 4,2 | 1,007        | 6,83·10 <sup>-2</sup> | 6,78·10 <sup>-2</sup> | -6,31·10 <sup>-6</sup> | 8,0  | 44,3                 | 43,6                 | 98,5·10 <sup>-2</sup> | 1,0·10 <sup>-8</sup>  |
| 4,4 | 1,011        | 1,08·10 <sup>-1</sup> | 10,7·10 <sup>-2</sup> | -3,98·10 <sup>-5</sup> | 8,2  | 69,9                 | 69,5                 | 99,4·10 <sup>-2</sup> | 1,59·10 <sup>-6</sup> |
| 4,6 | 1,017        | 1,72·10 <sup>-2</sup> | 16,9·10 <sup>-2</sup> | -2,51·10 <sup>-6</sup> | 8,4  | 11,1·10              | 11,1·10              | 10·10 <sup>-1</sup>   | 2,54·10 <sup>-6</sup> |
| 4,8 | 1,027        | 2,73·10 <sup>-2</sup> | 26,6·10 <sup>-2</sup> | -1,58·10 <sup>-6</sup> | 8,6  | 17,7·10              | 18,0·10              | 10,2·10 <sup>-1</sup> | 4,02·10 <sup>-6</sup> |
| 5,0 | 1,043        | 4,31·10 <sup>-2</sup> | 41,3·10 <sup>-2</sup> | -1,0·10 <sup>-6</sup>  | 8,8  | 28,4·10              | 29,2·10              | 10,3·10 <sup>-1</sup> | 6,39·10 <sup>-6</sup> |
| 5,2 | 1,068        | 6,83·10 <sup>-2</sup> | 64,0·10 <sup>-2</sup> | -6,31·10 <sup>-6</sup> | 9,0  | 45,6·10              | 47,9·10              | 10,5·10 <sup>-1</sup> | 1,01·10 <sup>-6</sup> |
| 5,4 | 1,108        | 10,8·10 <sup>-2</sup> | 97,5·10 <sup>-2</sup> | -3,98·10 <sup>-6</sup> | 9,2  | 75,2·10              | 80,5·10              | 10,7·10 <sup>-1</sup> | 1,6·10 <sup>-5</sup>  |
| 5,6 | 1,172        | 17,2·10 <sup>-2</sup> | 14,7·10 <sup>-2</sup> | -2,51·10 <sup>-6</sup> | 9,4  | 12,3·10 <sup>2</sup> | 13,9·10 <sup>2</sup> | 11,3·10 <sup>-1</sup> | 2,54·10 <sup>-5</sup> |
| 5,8 | 1,273        | 27,3·10 <sup>-2</sup> | 21,5·10 <sup>-2</sup> | -1,57·10 <sup>-6</sup> | 9,6  | 21,6·10 <sup>2</sup> | 24,9·10 <sup>2</sup> | 11,9·10 <sup>-1</sup> | 4,02·10 <sup>-5</sup> |
| 6,0 | 1,431        | 43,1·10 <sup>-2</sup> | 30,1·10 <sup>-2</sup> | -9,9·10 <sup>-7</sup>  | 9,8  | 37,0·10 <sup>2</sup> | 46,7·10 <sup>2</sup> | 12,6·10 <sup>-1</sup> | 6,39·10 <sup>-5</sup> |
| 6,2 | 1,683        | 68,3·10 <sup>-2</sup> | 40,6·10 <sup>-2</sup> | -6,15·10 <sup>-7</sup> | 10,0 | 67,3·10 <sup>2</sup> | 91,5·10 <sup>2</sup> | 13,6·10 <sup>-1</sup> | 1,01·10 <sup>-4</sup> |
| 6,4 | 2,08         | 10,8·10 <sup>-1</sup> | 51,9·10 <sup>-2</sup> | -3,73·10 <sup>-7</sup> | 10,2 | 12,9·10 <sup>3</sup> | 19,0·10 <sup>3</sup> | 14,7·10 <sup>-1</sup> | 1,60·10 <sup>-4</sup> |
| 6,6 | 2,72         | 17,2·10 <sup>-1</sup> | 63,2·10 <sup>-2</sup> | -2,11·10 <sup>-7</sup> | 10,4 | 26,1·10 <sup>3</sup> | 41,4·10 <sup>3</sup> | 15,9·10 <sup>-1</sup> | 2,54·10 <sup>-4</sup> |
| 6,8 | 3,73         | 27,3·10 <sup>-1</sup> | 73,2·10 <sup>-2</sup> | -9,4·10 <sup>-8</sup>  | 10,6 | 55,6·10 <sup>3</sup> | 94,0·10 <sup>3</sup> | 16,9·10 <sup>-1</sup> | 4,02·10 <sup>-4</sup> |
| 7,0 | 5,31         | 43,1·10 <sup>-1</sup> | 81,2·10 <sup>-2</sup> | 1,0·10 <sup>-8</sup>   | 10,8 | 12,6·10 <sup>4</sup> | 22,1·10 <sup>4</sup> | 17,8·10 <sup>-1</sup> | 6,39·10 <sup>-4</sup> |
| 7,2 | 7,84         | 68,4·10 <sup>-1</sup> | 87,3·10 <sup>-2</sup> | 9,7·10 <sup>-8</sup>   | 11,0 | 28,5·10 <sup>4</sup> | 52,7·10 <sup>4</sup> | 18,5·10 <sup>-1</sup> | 1,01·10 <sup>-3</sup> |
| 7,4 | 11,8         | 10,9                  | 91,5·10 <sup>-2</sup> | 2,14·10 <sup>-7</sup>  | 11,2 | 67,6·10 <sup>4</sup> | 12,8·10 <sup>5</sup> | 19,0·10 <sup>-1</sup> | 1,6·10 <sup>-3</sup>  |
| 7,6 | 18,2         | 17,3                  | 94,5·10 <sup>-2</sup> | 3,77·10 <sup>-7</sup>  | 11,4 | 16,4·10 <sup>5</sup> | 31,7·10 <sup>5</sup> | 19,3·10 <sup>-1</sup> | 2,54·10 <sup>-3</sup> |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крушель Г. Е. Образование и предотвращение отложений в системах водяного охлаждения. М.: Госэнергоиздат, 1965.
2. Ключков В. Н. К оценке коррозионной активности среды в конденсатно-питательном тракте энергетических блоков высокого и сверхкритических параметров — Теплоэнергетика, 1975, № 4, с. 55—59.
3. Томина Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. — М.: Изд-во АН СССР, 1959.
4. Hömig H. E. Physikochemische Grundlagen der Speisewasserchemie. Essen: Verlag, 1963.
5. Переход аммиака из воды в пар/ Мартынова О. И., Катковская К. Я., Вайнекис А. А., Дубровский И. Я., Федосейчук Т. А. — Теплоэнергетика, 1965, № 10, с. 75—79.
6. Акользин П. А. Регулирование химического состава питательной воды прямоточных котлов с целью предупреждения коррозии. — В кн.: Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках. — М.: Энергия, 1969, вып. 3, с. 56—63.
7. Balsch E., Werner M. Beitrag zur Berechnung der pH-Werte von Gemischen. — Mitt. VGB. 1943, H. 93, S. 141—150.
8. Руководящие указания по проектированию термических деаэрационных установок питательной воды котлов. — М.: Энергия, 1968.
9. Мостофин А. А. Расчет значений pH и удельной электропроводности водных растворов аммиака и угольной кислоты — В кн.: Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках. М.: Энергия, 1966, вып. 2, с. 178—181.
10. Мостофин А. А. Электрические солемеры для контроля качества пара и котловой воды. М.: Госэнергоиздат, 1951.
11. Строительные нормы и правила. Ч. II. Глава 31. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. М.: Стройиздат, 1975.
12. Физические и технологические свойства взвесей, образующихся при обработке воды. Информационные материалы ВОДГЕО. М.: ВОДГЕО, 1952.
13. Апелцин И. Э. Обработка охлаждающей воды. Труды ВОДГЕО. М.: ВОДГЕО, 1959.
14. Клячко В. А., Апелцин И. Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат, 1971.
15. Справочник химика энергетика. М.: Энергия, 1972.
16. Мартынова О. И. Современные физико-химические характеристики воды и водных растворов. — В кн.: Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках. М.: Энергия, 1965, вып. 1, с. 163—175.
17. Маргулова Т. Х. Методы получения чистого пара. М.: Госэнергоиздат, 1955.

18. Стырикович М. А., Мартынова О. И., Миропольский З. Л. Процессы генерации пара на электростанциях. М.: Энергия, 1969.
19. Клячко В. А., Апелцин И. Э. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения. М.: Госстройиздат, 1962.
20. Субботина Н. П. Водный режим и химический контроль на тепловых электростанциях. М.: Энергия, 1974.
21. Гурвич С. М., Кострикин Ю. М. Оператор водоподготовки. М.: Энергия, 1974.
22. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971.
23. Глестон С. Введение в электрохимию. М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
24. Надеинский Б. П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии. М.: Советская наука, 1956.
25. Кострикин Ю. М., Дик Э. П., Корбут К. И. Возможность использования шлама после известкования. — Энергетик, 1966, № 4, с. 12—15.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Предисловие                                                                        | 3   |
| Глава первая. Расчет активности (концентрации) водородных ионов в водных растворах | 4   |
| 1-1. Активная концентрация ионов                                                   | 4   |
| 1-2. Показатель концентрации водородных ионов pH                                   | 7   |
| 1-3. Система $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$                                      | 11  |
| 1-4. pH растворов $\text{CO}_2$ в конденсате                                       | 13  |
| 1-5. pH конденсата греющего пара теплообменников                                   | 15  |
| 1-6. Система $\text{NaOH—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$                                 | 18  |
| 1-7. Щелочность воды и конденсата по ФФ и МО                                       | 22  |
| 1-8. Система $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$                          | 24  |
| 1-9. Система $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$                       | 29  |
| 1-10. pH смеси растворов                                                           | 32  |
| 1-11. pH буферных растворов                                                        | 35  |
| Глава вторая. Растворимость веществ в воде                                         | 41  |
| 2-1. Растворимость газов в воде                                                    | 41  |
| 2-2. Растворимость труднорастворимых веществ                                       | 45  |
| 2-3. Кондуктометрический контроль концентрации растворимых веществ                 | 50  |
| Глава третья. Показатели качества воды                                             | 56  |
| 3-1. Способы выражения концентрации растворов                                      | 56  |
| 3-2. Жесткость                                                                     | 57  |
| 3-3. Щелочность                                                                    | 62  |
| Глава четвертая. Реагентная обработка воды                                         | 67  |
| 4-1. Осветлитель и его работа                                                      | 67  |
| 4-2. Обработка воды реагентами-осадителями                                         | 76  |
| 4-3. Умягчение воды по методу осаждения                                            | 86  |
| 4-4. Дозирование растворов реагентов                                               | 95  |
| 4-5. Обработка воды в системах оборотного водоснабжения                            | 104 |
| Глава пятая. Осветление воды фильтрованием                                         | 123 |
| 5-1. Фильтры с зернистой загрузкой                                                 | 123 |
| Глава шестая. Обработка воды по методу ионного обмена                              | 131 |
| 6-1. Натрий-катионирование                                                         | 131 |
| 6-2. Водород-катионирование                                                        | 141 |
| 6-3. Схемы катионитных установок                                                   | 147 |
| 6-4. Обессоливание воды по методу ионного обмена                                   | 152 |